

Absolute Dichtebestimmung von  $\text{NH}$ - und  $\text{NH}_2$ -Radikalen in einem  
Mikroplasma mittels Cavity Ring-Down Spektroskopie

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Martin Albert Visser  
aus Celle

1. Referent: Professor Dr. Karl-Heinz Gericke  
2. Referent: Professor Dr. Peter Jomo Walla  
eingereicht am: 01.10.2012  
mündliche Prüfung (Disputation) am: 21.12.2012

Druckjahr 2013

## **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikationen**

- M. Visser, A. Schenk, K.-H. Gericke  
"4D density determination of NH radicals in an MSE microplasma combining planar laser induced fluorescence and cavity ring-down spectroscopy" *AIP Conference Proceedings* **1282** (2010) 3-7

### **Tagungsbeiträge**

- M. Visser, A. Schenk, K.-H. Gericke  
"Determination of NH radicals in an RF-plasma using combined CRD and 2D-LIF spectroscopy" Vortrag, 7th Cavity Ring-Down User Meeting, Greifswald 2007
- M. Visser, A. Schenk, K.-H. Gericke  
„Produktanalyse der Plasmaaminierung mittels kombinierter CRD und 2D-LIF Spektroskopie“, Poster, DPG Frühjahrstagung, Darmstadt 2008
- Schenk, M. Visser, T. Kroker, K.-H. Gericke  
"Progress report: Time and space resolved detection of NH discharge using combined CRD and 2-D LIF-Spectroscopy", Vortrag, Hakone XI, Ile d'Oléron, Frankreich 2008
- A. Schenk, M. Visser, T. Kroker, K.-H. Gericke  
"Time and space resolved detection of NH-Radicals in an RF-driven glow discharge using combined CRD and 2-D LIF-spectroscopy" Poster, PSE 2008, Garmisch-Partenkirchen 2008
- A. Schenk, M. Visser, T. Kroker, K.-H. Gericke  
"Space and Time Resolved Density Determination of NH Radicals in an MSE Microplasma using Planar Laser Induced Fluorescence and Cavity Ring-Down Spectroscopy" Vortrag, ISAPS'09, Hamburg 2009
- M. Visser, A. Schenk, K.-H. Gericke  
"NH Radical Determination in a Microplasma combining CRDS and Planar Laser Induced Fluorescence", Poster, Cavity Enhanced Spectroscopy – Recent Developments and New Challenges, Leiden, Niederlande 2009
- M. Visser, A. Schenk, K.-H. Gericke  
„Absolute, räumliche Dichtebestimmung von NH und NH<sub>2</sub> Radikalen in einem Mikroplasma mit Planar-LIF und Cavity Ring-Down Spektroskopie“, Vortrag, DPG Frühjahrstagung, Hannover 2010
- M. Visser, A. Schenk, K.-H. Gericke  
„Time and Space Resolved NH and NH<sub>2</sub> Densities in an RF microplasma" Poster, Hakone XII, Trenčianske Teplice, Slowakei 2010
- A. Schenk, M. Visser, E. Bossauer, K.-H. Gericke  
Time and space-resolved detection of NH and NH<sub>2</sub>-Radicals in a RF-driven microdischarge via planar laser induced fluorescence and pulsed cavity ring-down spectroscopy, Poster, PSE 2010, Garmisch-Partenkirchen 2010

## Danksagung

Diese Arbeit zu schreiben, hat eine Menge Zeit und Nerven gekostet. Umso mehr Dank gebührt allen, die mich dabei auf unterschiedlichste Art und Weise ermutigt und unterstützt haben.

Zuallererst meinen Eltern und meiner Schwester, die alles überhaupt möglich haben.

Meinem Doktorvater Prof. Karl-Heinz Gericke für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie den langen Atem und die Unterstützung bis zur Beendigung des Projekts.

Der AG Laserchemie für die freundschaftliche Atmosphäre, insbesondere Andreas Schenk und Dr. Christof Maul für viele erhellende und lehrreiche Diskussionen, nicht nur zu physikalischen Themen.

Den Mitarbeitern der Werkstätten Herren Ahrens, Himsted, Hilpert und Sladeczek für viele große und kleine nützliche Dinge, ohne die gar nichts funktioniert hätte.

Inga Schack für die Organisation eines reibungslosen Praktikums und den dazugehörigen Abschlussfeiern.

*Science is exciting because it is always in trouble. [...] ...there's always a blind spot. And when the hopeful folks zoom in on that blind spot it pretty much always turns out to be a lot larger than anybody thought, and all of us a mere bunch of naive beginners.*

© www.abarim-publications.com 2000-2011

1	Einleitung .....	8
2	Theorie .....	12
2.1	Plasma .....	12
2.1.1	Eigenschaften von Plasmen .....	14
2.1.2	Erzeugung eines kapazitiv gekoppelten Plasmas .....	21
2.1.3	Technische Umsetzung einer kapazitiven Gasentladung .....	27
2.2	Die Kombination von CRDS und PLIF .....	30
2.3	Cavity Ring-Down Spektroskopie .....	32
2.3.1	Beschreibung des Funktionsprinzips der CRDS .....	33
2.3.2	Eigenschaften von optischen Resonatoren .....	36
2.3.3	Auswertung eines Cavity Ring-Down Spektrums .....	45
2.4	Planare Laserinduzierte Fluoreszenz .....	52
2.4.1	LIF .....	52
2.4.2	PLIF .....	54
2.4.3	Auswertung von PLIF-Messdaten .....	57
2.5	Spektroskopische Eigenschaften von NH und NH <sub>2</sub> .....	58
2.5.1	Das NH-Radikal .....	58
2.5.2	Das NH <sub>2</sub> -Radikal .....	65
3	Apparative Umsetzung .....	70
3.1	Apparativer Aufbau .....	70
3.1.1	Kammer und Versorgung .....	71
3.1.2	MSE .....	74
3.1.3	Laser, Optik und Detektion .....	75
3.2	Aufbauten der CRDS-Experimente .....	79
3.2.1	NH-CRDS .....	79
3.2.2	NH <sub>2</sub> -CRDS .....	81
3.3	PLIF .....	84
4	Experimente und Ergebnisse .....	86
4.1	Testmessungen .....	86
4.1.1	Testmessungen an NH .....	86
4.1.2	Testmessungen NH <sub>2</sub> .....	91
4.1.3	Test: PLIF an NH <sub>2</sub> im Ar/NH <sub>3</sub> -MSE-Plasma .....	92
4.1.4	Test CRDS an NH <sub>2</sub> im Ar/NH <sub>3</sub> -MSE-Plasma .....	93
4.2	Bestimmung der Abstandsauflösung des CRDS-Aufbaus .....	95
4.2.1	Höhenauflösung einer Kavität ohne eingefügte Blenden .....	96
4.2.2	Höhenauflösung einer Kavität mit eingefügten Blenden .....	97
4.2.3	Höhenauflösung einer asymmetrischen Kavität mit eingefügten Blenden .....	97
4.3	Bestimmung der Plasmaausdehnung mit PLIF .....	98
4.4	Temperatur- und Dichtebestimmung von NH .....	102
4.4.1	Bestimmung der Temperatur von NH .....	102
4.4.2	Bestimmung der mittleren Teilchendichte von NH im MSE Plasma .....	104
4.5	Versuchsplanung und Diskussion der Plasmaparameter für die Messung von NH <sub>2</sub> ....	105
4.5.1	N(n,z) <sub>p,p</sub> .....	107
4.5.2	N(p,z) <sub>n,p</sub> .....	108
4.5.3	N(P,n) <sub>p,z</sub> .....	108
4.5.4	N(p,P) <sub>n,z</sub> .....	109
4.5.5	N(z,P) <sub>n,p</sub> .....	109

4.5.6	$N(p,n)_{z,p}$ .....	109
4.6	$NH_2$ -Messungen an Ar/ $NH_3$ -Mischungen .....	110
4.6.1	Abhängigkeit der $NH_2$ -Dichte von unterschiedlichen Zusammensetzungen und Drücken .....	110
4.7	NH- und $NH_2$ -Messungen an $N_2/H_2$ -Gemischen .....	115
4.7.1	NH-Abstandsmessungen mit PLIF .....	115
4.7.2	NH-Abstandsmessung mit CRDS .....	116
4.7.3	Zeitabhängige PLIF-Messung an NH .....	117
4.8	$NH_2$ -Messungen in $N_2/H_2$ -Mischungen mit CRDS .....	121
4.8.1	Abstandsabhängigkeit der $NH_2$ -Dichte von der Gaszusammensetzung und Generatorleistung .....	121
4.8.2	Druckabhängigkeit der $NH_2$ -Dichte .....	122
4.8.3	Abhängigkeit der $NH_2$ -Dichte von Eduktzusammensetzung und vom Abstand .....	125
4.9	Reaktionmodell und Plasmachemie .....	127
4.9.1	Modell der Thermischen Reaktandenquelle .....	127
4.9.2	„Physikalische“ Reaktionen .....	129
4.9.3	Diskussion des Reaktionsmechanismus der $NH_2$ -Entstehung .....	131
4.9.4	Vergleichende Diskussion .....	133
4.9.5	Das reduzierte elektrische Feld $E/N$ der verschiedenen Systeme .....	135
4.9.6	Reaktionskinetik .....	138
5	Zusammenfassung .....	142
6	Anhang .....	148
6.1	Programmcode .....	148
6.1.1	Matlab Linearfit auf WR MXi 64, Steuerung Radiant Dyes DLmidi .....	148
6.1.2	Matlab Datenaufnahme Oszi $NH_2$ , Lambda Physik LPD 3000 .....	148
6.1.3	Nachträgliche Anpassung mit Matlab .....	149
6.2	Kinetische Rechnungen .....	150
6.2.1	NH .....	150
6.2.2	$NH_2$ .....	151
6.3	Berechnung der Dichten von NH und $NH_2$ .....	152
6.3.1	NH .....	152
6.3.2	$NH_2$ .....	155
6.4	Transmissionsspektren der verwendeten Spiegel .....	158
6.4.1	Spektrum Spiegel Layertec NH .....	158
6.4.2	Spektrum Spiegel Layertec $NH_2$ .....	158
6.4.3	Spektrum Spiegel LosGatos Research $O_2$ .....	159
6.4.4	Spektrum Interferenzfilter .....	159
6.5	Literaturverzeichnis .....	160

## Symbole und Abkürzungen

$A$	Driftamplitude, Amplitude, Stoßfaktor
$\alpha$	Absorption / cm-1
$A_{int}$	Integrierte Absorption
ASE	Verstärkte Spontanemission (engl. Amplified Spontaneous Emission)
a.u.	willkürliche Einheit, engl.: arbitrary units,
$b$	Krümmungsradius
$B$	Rotationskonstante
BBO	Beta-Bariumborat
$c$	Lichtgeschwindigkeit (299792458 m/s)
CEAS	Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy
CRDS	Cavity Ring-Down Spektroskopie
$d$	Abstand, Weglänge
DC	Gleichstrom, engl. Direct Current
DCM	Laserfarbstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid, ein Lösungsmittel
$\delta\nu$	siehe FSB
$\Delta\nu$	Spektrale Halbwertsbreite
$e$	Elementarladung ( $1,602176565 \times 10^{-19}$ As), Eulersche Zahl 2,718...
$E$	Energie, Elektrisches Feld
EM	elektromagnetisch
$\epsilon_0$	Elektrische Feldkonstante ( $8,854187817 \dots \times 10^{-12}$ As/Vm)
$E_a$	Aktivierungsenergie
$F^*$	Finesse
FSB	Freier Spektralbereich eines optischen Resonators
$g$	g-Faktor eines Spiegels, Entartung
$h$	Plancksches Wirkungsquantum ( $6,62606957 \times 10^{-34}$ Js)
$I$	Intensität
ICCD	Verstärkte CCD Kamera, <i>engl.</i> Intensified Charge Coupled Device
$J$	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
$k$	Geschwindigkeitskonstante, Boltzmann Konstante ( $1,3806488 \times 10^{-23}$ J/K)
$K_a$	Rotationsquantenzahl um die a-Achse
$K_c$	Rotationsquantenzahl um die c-Achse
$\lambda$	Wellenlänge
$\Lambda$	Projektion des Elektronenbahndrehimpulses $L$ auf die Kernverbindungsachse
$L$	Elektronenbahndrehimpuls, Absorptionsstrecke
$\lambda_{De}$	Debyelänge
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
$\lambda_L$	Mittlere Freie Weglänge
LM	Levenberg-Marquard Algorithmus
$m$	Masse
$mI, 2..$	Zustand, Transversalmodenzahl
MFC	Massenflussregler
MSE	Mikrostrukturiertes Elektrodensystem/Elektrode
$n$	Teilchendichte
$N$	Teilchendichte
$N$	Gesamtdrehimpulsquantenzahl abzüglich Elektronenspin
NIR	nahes Infrarot
$\nu$	Frequenz

Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium Granat
$n_{e,g,i}$	Elektronen-/Neutralteilchen-/Ionendichte
$p$	Druck
$P$	Leistung
PD	Photodiode
PLIF	Planar Laserinduzierte Fluoreszenz
PMT	Photomultiplier Tube
$q$	Fundamentalmodenzahl
$R$	Molekülrotation, Reflektivität, Reaktionspartner
$RF$	Radiofrequenz
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt (Absorptionsquerschnitt, Stoßquerschnitt)
$S$	Elektronenspin
$\Sigma$	Projektion des Elektronenspins $S$ auf die Kernverbindungsachse
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute
SHG	Frequenzverdoppelung, engl. Second Harmonic Generation
$\sigma_{iv\tau}$	Integrierter Absorptionsquerschnitt
$S_J$	Hönl-London-Faktor
$T$	Absolute Temperatur, Periode
$t$	Zeit
$\tau$	Zeitkonstante, Abklingzeit
$T_{e,i,g}$	Elektronen-/Ionen-/Neutralgastemperatur
TEM	Transversale Elektromagnetische Mode
UV	ultraviolett
$\nu$	Schwingungsquantenzahl
$\nu_{l,2,3}$	Schwingungsmoden
$\nu_d$	Driftgeschwindigkeit
$w$	Gaußscher Strahlradius
$\Omega$	Summe $L+S$
$\omega$	Schwingungskonstante
$x,y,z$	Raumkoordinaten
$x_i$	Ionisationsgrad
$y_0$	Messuntergrund / Offset



# 1 Einleitung

Plasma, teilionisiertes Gas, erfährt in der industriellen Produktion Anwendung in einer Vielzahl von Prozessen. Erzeugung dünner Schichten [1]-[3], Oberflächenbearbeitung und Reinigung [4]-[6] Abgasbehandlung [7],[8], Desinfektion [9],[10] und chemische Oberflächen-funktionalisierung [11],[12] sollen hier nur beispielhaft genannt sein. Diese Möglichkeiten ergeben sich aus den speziellen Eigenschaften, durch welche sich Plasmen auszeichnen. In einem Plasma befinden sich hochenergetische Partikel - Ionen, Radikale, angeregte Atome und Moleküle - welche unter thermochemischen Bedingungen nicht oder nur bei extremen Temperaturen zu erzeugen sind. Bei der Interaktion mit einer Oberfläche können diese Spezies dann verschiedene Effekte erzeugen. Sie können sich anlagern und so feste Schichten bilden. Chemische Reaktionen und der Beschuss mit energiereichen Teilchen können die Oberfläche verändern und zwar sowohl in ihrer Morphologie als auch chemisch. Die große Energiemenge, welche die beteiligten Teilchen aus dem Plasma mitbringen bzw. die Energie, welche bei Reaktionen freigesetzt wird, und die Reaktionen selbst können zudem genutzt werden, um Keime abzutöten und die Oberfläche zu reinigen. Diese verschiedenen Anwendungen stellen selbstredend unterschiedliche Anforderungen an das genutzte Plasma.

In dieser Arbeit soll die Radikalerzeugung in einem Plasma untersucht werden. Es wird vermutet, dass die erzeugten Radikale mit Kunststoffoberflächen reagieren und damit chemisch modifizieren [14]. Es handelt sich bei der Plasmaquelle um ein Radiofrequenzmikroplasma. Mikroplasmen sind Plasmen, deren räumliche Ausdehnung einige 100 µm bis wenige Zentimeter beträgt [15]-[17], diese Eigenschaft hat Vorteile in der Handhabung, denn sie erlaubt den punktuellen Einsatz und den Betrieb bei hohen Drücken. Die zu untersuchenden Radikale sind das NH- und das NH<sub>2</sub>-Radikal. Diese Teilchen reagieren mit Kohlenwasserstoffen zu stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen (Amino- und Nitrilfunktionalitäten) [18],[19], ergo auch mit gängigen Kunststoffen. Auf diese Weise werden an der Oberfläche Ankerpunkte geschaffen, an denen gezielt Stoffe chemisch gebunden werden können, z.B. Farbstoffe, Biomoleküle, oberflächenaktive Substanzen oder ein anderes Polymer [20]-[23].

Die Produktion dieser Radikale zu untersuchen wird durch eine ihrer Haupteigenschaften erschwert, nämlich der hohen Reaktivität. Es muss daher ein vergleichsweise großer Aufwand betrieben werden, um sie zu erzeugen und direkt nach der Entstehung gehen sie durch schnelle Abreaktion wieder verloren. Die Konsequenz daraus ist, dass nur kleinste Mengen zu

einem bestimmten Zeitpunkt vorhanden sind, solange die Produktion des Radikals läuft. Die Radikale halten sich daher nur im Plasma bzw. in dessen unmittelbarer Nähe auf. Die tatsächlich produzierte Menge ist außerdem nicht ohne Weiteres bestimmbar, denn eine bestimmte Radikaldichte ist Folge des Verhältnisses von Auf- und Abbaugeschwindigkeit. Die Radikaldichte befindet sich also in einem dynamischen Gleichgewicht und ist keine über einen bestimmten Zeitraum akkumulierte Menge. Es lässt sich also nur die momentan vorhandene Dichte bestimmen, die absoluten Zu- und Abflüsse aber nicht, da nicht alle mitwirkenden Zu- und Abflussmechanismen bekannt sind.

Auf Grund der Kurzlebigkeit der Radikale kann eine Untersuchung nur *in situ* erfolgen, Methoden welche irgendeine Form der Probenahme benötigen scheiden daher aus. Klassische Verfahren zur Detektion kleiner Moleküle, wie Massenspektrometrie (MS) und Gaschromatographie (GC), sind deshalb nicht geeignet. Ebenso wenig solche, die sich unter Plasmabedingungen, also im Wesentlichen Niederdruck und starke elektromagnetische Felder, nicht einsetzen lassen, wie Elektronenspinresonanz (ESR). Neben der notwendigen hohen Empfindlichkeit sollte die verwendete Methode auch schnell genug sein, um auf der Zeitskala der Plasmaanregung Beobachtungen durchführen zu können, und sie muss spezifisch die gewünschten Partikel nachweisen. Eine Anregungsperiode beträgt etwa 74 ns, eine Zeitauflösung von etwa ein viertel dieser Zeit (etwa 18 ns) ist dafür notwendig. Unter diesen Voraussetzungen eignen sich hierfür optische, insbesondere laserspektroskopische, Methoden besonders gut.

In dieser Arbeit wird hauptsächlich die Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS) verwendet, eine empfindliche Variante der optischen Absorptionsspektroskopie, und zusätzlich die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) als komplementäre Methode.

Ein Plasma, insbesondere mit kleiner Ausdehnung wie in diesem Fall, hat eine ausgeprägte räumliche Struktur und man darf daher annehmen, dass im Plasma entstehende Partikel auch eine räumliche Verteilung zeigen. Prinzipbedingt ist sowohl die Orts- als auch die Zeitauflösung von CRDS eingeschränkt. Die Messung findet integral entlang einer optischen Achse zwischen zwei Spiegeln statt, das gemessene Volumen ist durch die Spiegel und den Querschnitt des Lichtstrahls gegeben. Die Messwerte sind folglich Mittelwerte dieses Volumens, hier zwischen 20-25 cm lang und 1 mm im Durchmesser. Des Weiteren beruht das CRDS-Prinzip auf einer Zeitmessung, die in der Regel (so auch hier) mehrere Mikrosekunden Zeit benötigt; Messwerte bilden entsprechend ein Mittel über diesen Zeitraum ab.

Die Untersuchung der Verteilung von Teilchendichten ist hingegen gut mit Laserinduzierter Fluoreszenz in Verbindung mit einem gatebaren Kamerasystem möglich, diese Variante nennt sich dann Planare Laserinduzierte Fluoreszenz (PLIF). Mit ihr wird, wie der Name impliziert, Fluoreszenz zweidimensional aufgelöst beobachtet. Das Messprinzip beruht auf der Anregung durch einen flächigen Laserstrahl (Laserfächer), was in dieser Fläche entsprechend der örtlichen Fluorophordichte zu Fluoreszenz führt. In den hier durchgeführten Experimenten wurde eine Fläche von ca.  $1\text{ cm}^2$  beobachtet, es wird aber auch von Versuchsaufbauten mit mehreren Quadratmetern Beobachtungsfläche berichtet [24].

Fluoreszenzmethoden sind, soweit anwendbar, sehr empfindlich. Ein Nachteil ist, dass absolute quantitative Messungen damit schwierig sind. Die relative Messung von Mengen, also das Bestimmen von Mengenverhältnissen, ist allerdings sehr gut möglich. Ein weiterer Pluspunkt von LIF und PLIF ist die gute Zeitauflösung, die das Messprinzip bietet, sie erfüllt in dieser Hinsicht die oben gemachte Forderung einer Zeitauflösung von besser als 18 ns ohne weiteres. Die hier verwendeten Laser hatten Pulsdauern von 5 bzw. 12 ns.

Als absorptionsspektroskopische Methode erlaubt CRDS die absolute Bestimmung von Teilchendichten, ergänzt damit PLIF hervorragend. Eine weitere nützliche Eigenschaft von CRDS ist, dass sie ohne Kalibrierung auskommt, es also keiner Referenzmessung bedarf. Dies macht sie vergleichsweise unempfindlich gegenüber Fluktuationen im Experiment, was Versuche an einem Plasma eine äußerst wichtige Eigenschaft ist. Die Empfindlichkeit der Methode ist etwas niedriger als die von PLIF, jedoch immer noch ausreichend und um mehrere Größenordnungen besser als herkömmliche, direkte Absorptionsmessungen.

Durch den Einsatz von CRDS erhält man also absolute Mittelwerte und durch PLIF eine relative Verteilung jeweils über Ort und Zeit. Die Kombination dieser beiden Messtechniken ergibt dann die absolute örtliche und zeitliche Verteilung.

Im Folgenden sollen zunächst die einzelnen Systeme zur Erzeugung und Untersuchung von  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}$  vorgestellt werden: Die Plasmaquelle und ihre Besonderheiten, das Cavity Ring-Down System, die wichtigsten Teile des LIF-Systems und seiner Variante, der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz. Daraus ergibt sich dann eine Erläuterung der genauen Auswertemethode der Messdaten. Weiter soll ein Überblick über die Spektroskopie von  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  und deren Einfluss auf die gemachten Untersuchungen gegeben werden.

Danach werden die apparative Umsetzung der vorgestellten Methoden und einige Vorversuche für die verschiedenen Messmethoden und -bedingungen gezeigt. Interessant ist hier besonders der Vergleich der PLIF- und der CRDS-Methode unter ansonsten gleichen Bedingungen. Es folgt dann die Darstellung der Messreihen, in denen die erzeugte Dichte an  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  unter verschiedenen Bedingungen betrachtet wurden. Die variierenden Parameter sind dabei Druck, ins Plasma eingekoppelte Leistung und die verschiedenen Gasgemischungen aus  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  sowie aus  $\text{NH}_3$  und Argon. Gleichzeitig wurde jeweils die Änderung der Dichte mit zunehmendem Abstand von der Plasmaquelle untersucht. An  $\text{NH}$  konnten dazu auch noch zeitaufgelöste PLIF-Messungen durchgeführt werden.

Es werden dann die Bildungsmechanismen von  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  in den zwei betrachteten Systemen  $\text{Ar}/\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2/\text{H}_2$  diskutiert. Dabei stellt sich im  $\text{N}_2/\text{H}_2$  System für die Bildung von  $\text{NH}_2$  ein interessanter Unterschied zu in der Literatur berichteten Messdaten und den dort vorgeschlagenen Mechanismen heraus. Abschließend werden ein Ausblick auf noch ungeklärte und in dieser Arbeit neu aufgeworfene Fragen gegeben und mögliche Lösungsansätze vorgeschlagen.

## 2 Theorie

### 2.1 Plasma

Das Plasma als wissenschaftlich-technischer Gegenstand ist mittlerweile weit über seinen hundertsten Geburtstag hinaus, und wenn man die Sonne und Blitzerscheinungen hinzuzählt, so ist das Phänomen selbst schon seit Urzeiten bekannt. Aus vielen industriellen Anwendungen sind plasmabasierte Prozesse nicht mehr wegzudenken bzw. haben dort eine Schlüsselstellung inne und in Gestalt der Leuchtstoffröhre und des Plasmabildschirms ist Plasma längst zu einem Gebrauchsgegenstand geworden.

Auf dem Weg dahin hat die Plasmaforschung große Erfolge bei der Beschreibung von Plasmen, deren Erzeugung und den dahinter stehenden Mechanismen erzielt. Trotzdem ist wegen der Fülle der Bedingungen, die ein Plasma charakterisieren, keines wie ein anderes. Und wenn auch große Teile der Plasmaphysik auf verschiedenste Systeme anwendbar sind, so wird das Problem doch spätestens dann schwer überschaubar, wenn durch Hinzufügen verschiedener Komponenten ein komplexes, chemisch veränderliches Gemisch aus Edukten, Zwischen- und Endprodukten sowie angeregten Übergangszuständen entsteht. Gerade diese komplexen, reaktiven Mischungen sind jedoch in der Anwendung besonders interessant, denn möglicherweise erlauben sie die Herstellung ebenso komplexer Materialien oder bieten einen schnelleren Weg zu bekannten Produkten. Die große Anzahl an Publikationen (ca. 120.000 allein im Zeitraum 1968-2012, Scopus-Suche Juni 2012), die sich mit Plasma bzw. Plasmaquellen und deren Anwendung beschäftigen, ist ein Hinweis auf dieses Interesse. Neben der theoretischen Beschreibung ist sowohl für das grundlegende Verständnis von Vorgängen innerhalb eines Plasmas als auch für konkrete Anwendungen die Messung bestimmter Plasmaparameter notwendig.

Häufig wird Plasma als vierter Aggregatzustand bezeichnet, was dem Objekt bzw. Phänomen „Plasma“ eine fundamentalere Eigenschaft zuspricht, als es verdient. Plasma ist (teil)ionisiertes Gas. Es ist demnach eine Mischung aus Neutralteilchen, wie sie in jedem gewöhnlichen Gas vorkommen, sowie aus Ionen und Elektronen in jeweils gleicher Zahl.

Aus einem gewissen Abstand betrachtet ist ein Plasma daher elektrisch neutral, da sich die Ladungen der Ionen und Elektronen gegenseitig aufheben. Auf mikroskopischer Ebene, auf der Längenskala einiger freier Weglängen, finden jedoch starke elektrische Wechselwirkungen statt. Dieser Dualismus, nach außen neutral, in seinen Einzelteilen geladen, findet sich z.B. auch in Elektrolytlösungen und Salzschnmelzen. Vielleicht ist es

daher einleuchtender, Plasma als eine „gasförmige Elektrolytlösung“ zu bezeichnen. Trotz der (großen!) Ungenauigkeiten in dieser Analogie ist sie doch nützlich, um das Plasma als gedankliches Gebilde aus der Ungewöhnlichkeit zu lösen. Bewegliche Ionen in einem neutralen Fluid sind in Chemie und Physik alte Bekannte.

Echte Elektrolyte und Plasmen unterscheiden sich natürlich in wichtigen Aspekten. In der Regel z.B. in der relativen Masse des negativen Teilchens (Ion vs. Elektron), der Beweglichkeit der einzelnen Partikel und der Dichte und Stabilität der Ladungsträger (in Elektrolytlösungen können positive und negative Ladungsträger problemlos nebeneinander existieren).

Der große Massenunterschied der Ladungsträger im Plasma führt z.B. dazu, dass die thermische Bewegung der beiden Partikel stark unterschiedlich ist und dass der Einfluss von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Geschwindigkeit beim Elektron sehr viel größer ist als beim Ion. Die immens geringere Dichte des gasförmigen Plasmas verglichen mit einer Flüssigkeit verkleinert die Zahl der Stöße zwischen zwei Partikeln und damit gleichzeitig einen wichtigen Kanal für den Energietransfer. Ein sehr wichtiger Unterschied betrifft die Darstellung eines Plasmas. Ionen und Elektronen müssen im Plasma ständig durch Ionisation erzeugt werden, was in Elektrolytlösungen nicht notwendig ist und auch nur direkt an Elektroden geschehen kann.

Wie es fast immer der Fall ist, bieten andere Eigenschaften auch neue Verwendungsmöglichkeiten, z.B. in der Materialbearbeitung. Was sind nun die Eigenschaften, die ein Plasma interessant oder sogar nützlich machen und es von anderen fluiden Mischungen abheben?

In Plasmen lässt sich durch Anlegen geeigneter elektrischer und magnetischer Felder Einfluss auf die Energieverteilung der Partikel nehmen und damit auf die chemische Reaktivität und Zusammensetzung. Da Plasmen, um überhaupt zu existieren, einer ständigen Energiezufuhr bedürfen, lassen sie sich sogar an- und abstellen. Die Dauer der Plasmaexposition eines Reaktanden oder Substrats lässt sich also gut regeln. Wie bei allen chemischen Prozessen ist die Bestimmung und Einstellung der entsprechenden Parameter ebenso wichtig wie schwierig, so dass zur Bewältigung dieser Aufgaben große experimentelle und theoretische Anstrengungen unternommen wurden – und werden. Zunächst werden nun die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften und Größen von Plasmen erläutert.

### 2.1.1 Eigenschaften von Plasmen

Es gibt eine große Zahl Texte und Lehrbücher, die sich mit allen Aspekten der Physik und Chemie der Plasmen, mit Plasmatechnik und Untersuchungsmethoden beschäftigen, z.B. [25]-[28]. Für eine detaillierte und umfassende Beschreibung sei darauf verwiesen. Hier sollen nur einige wichtige Eigenschaften genannt werden, die es ermöglichen sollen, die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen und deren Ergebnisse nachzuvollziehen.

Für ein Plasma werden zwei Dinge benötigt: Materie und Energie. Führt man einer Stoffmenge genug Energie zu, so wird diese früher oder später verdampfen und im weiteren Verlauf werden die Gasteilchen bei genügend zugeführter Energie in Ionen und Elektronen dissoziieren. Die bekannteste Eigenschaft eines Plasma ist wohl das Leuchten, welches letztlich die Abgabe von zuvor zugeführter Energie durch Emission von sichtbarem Licht ist. Man erhält ein Gemisch aus neutralen Gasteilchen  $n_g$  und daneben Ionen  $n_i$  und Elektronen  $n_e$  in gleicher Anzahl. Ein solches Gemisch nennt man ein Plasma. Da

$$n_e \approx n_i \quad (2.1)$$

ist ein Plasma von außen betrachtet neutral (Quasineutralität). Die Quasineutralität kann teilweise aufgehoben sein, Näheres dazu im Abschnitt über die Debyelänge. Der Anteil an Ionen in der Mischung ist

$$x_i = n_i / (n_i + n_g) \quad (2.2)$$

und wird Ionisationsgrad  $x_i$  genannt. Auch in stark ionisierten Plasmen ist der Ionisationsgrad meist klein, die Dichte der geladenen Teilchen also nur ein Bruchteil der Dichte der Neutralteilchen ( $n_i = n_e \ll n_g$ ). Trotz eines geringen Anteils sind die Ionen und noch stärker die Elektronen von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften eines Plasmas. Sie wechselwirken am stärksten mit der Umgebung. Sie lassen sich durch elektrische und magnetische Felder manipulieren und somit kann Einfluss auf das System genommen werden. Sie sind sozusagen zusätzliche „Hebel“, die an das System gesetzt werden können. Neutralteilchen verhalten sich im Plasma dagegen nicht anders als in gewöhnlicher Gasatmosphäre.

### 2.1.1.1 Plasma nach Kopplung

Plasmen werden unter anderem nach der Art der Energieübertragung, d.h. der Kopplung, von der Quelle in das Plasma kategorisiert. Energie kann auf beinahe beliebigem Weg zugeführt werden, kapazitiv, magnetisch, optisch und mit Mikrowellen. Prinzipiell auch thermisch und mechanisch. Technisch bedeutsam sind kapazitive, magnetische und Mikrowellenplasmen.

Bekannte Beispiele für kapazitive Entladungen sind Leuchtstoffröhren und Blitze, in denen die geladenen Spezies in einem elektrischen Feld eine Beschleunigung erfahren. Dies nennt man kapazitive Kopplung, da sich solche Systeme modellhaft als einfacher Plattenkondensator darstellen lassen.

Magnetische oder mit Mikrowellen gezündete Plasmen sind weniger alltäglich. Für magnetisch gekoppelte Plasmen wird mit einer Spule ein magnetisches Wechselfeld induziert. Ladungsträger innerhalb dieses Magnetfelds erfahren folglich eine Lorentzkraft, wodurch wiederum ein Strom entsteht.

Mikrowellen können mit den Elektronen, welche sich im Kraftfeld der Ionen befinden, in Resonanz treten und diesen so Energie zuführen. Je nach Verwendungszweck können diese Plasmatypen auch kombiniert werden.

### 2.1.1.2 Debyelänge und Mittlere Freie Weglänge

Die Auswirkungen, welche Ionen und Elektronen auf das Gesamtsystem haben, und die Art wie sie beeinflusst werden können, hängen hauptsächlich von zwei Größen ab: Der Debyelänge  $\lambda_{De}$  und der mittleren Freien Weglänge  $\lambda_L$ .

Die Debyelänge charakterisiert die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen im Plasma. Ein Plasma besteht aus negativ und positiv geladenen Teilchen, wirkt aber nach außen neutral. Daraus ergibt sich die Frage, wie weit von einem geladenen Teilchen entfernt dessen Ladung nicht mehr bemerkbar ist und weshalb dies so ist. Diese Überlegungen werden in der Debye-Hückel Theorie behandelt. Grundgedanke dieser Theorie ist, dass sich aufgrund von Anziehung bzw. Abstoßung die Ionen vorzugsweise mit Elektronen umgeben und umgekehrt. Das elektrische Feld einer Ladung wird dann von den umgebenden Ladungen nach außen abgeschwächt. Je weiter man sich von der Ursprungsladung entfernt, desto mehr Gegenladungen befinden sich zwischen Ursprungsladung und Messort, so dass das Feld in



gewissem Abstand vollständig abgeschirmt ist. In einem Plasma sind natürlich alle Teilchen ständig in Bewegung, die Abschirmlänge (also die Reichweite des elektrischen Feldes) eines einzelnen Ions oder Elektrons ändert sich demnach ständig. Zudem bewegen sich die Elektronen aufgrund ihrer viel geringeren Masse wesentlich schneller als die Ionen. Die Ionen stehen im Vergleich zu den Elektronen geradezu still. Berücksichtigt man diese beiden Faktoren, so ergibt sich ein statistischer Wert für die Debyelänge:

$$\lambda_{\text{De}} = \left( \frac{\varepsilon_0 T_e}{en} \right)^{0,5} \quad (2.3)$$

mit der Permittivität  $\varepsilon_0$ , der Elektronentemperatur  $T_e$ , der Teilchendichte  $n$  und der Elementarladung  $e$ . Sie gibt an, in welcher Entfernung die Stärke des elektrischen Feldes auf  $1/e$  seiner Ursprungsgröße gefallen ist. Ein ideales Plasma sollte also aus einer Entfernung von einigen Debyelängen neutral erscheinen; alle Felder heben sich bis dahin gegenseitig auf. Umgekehrt bedeutet dies, dass elektrische Felder in ihrer direkten Wirkung auf das Plasma auf Reichweiten beschränkt sind, die in der Größenordnung der Debyelänge liegen. Dies gilt sowohl für von außen angelegte Felder als auch für die Wechselwirkung der Ionen und Elektronen untereinander.

Selbst in stark ionisierten Plasmen ist der Anteil an ungeladenen Teilchen groß verglichen mit der Zahl der Ionen und Elektronen. Der Austausch von Energie zwischen den Teilchen findet im Plasma also hauptsächlich durch Stöße und nur wenig über langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung statt.

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_L$  gibt die durchschnittlich zurückgelegte Strecke eines Teilchens zwischen zwei Stößen mit anderen Teilchen an, charakterisiert also die Stärke der mechanischen Wechselwirkung. Sie entstammt der kinetischen Gastheorie. Die Gleichung für die mittlere freie Weglänge von Atomen und Molekülen lautet

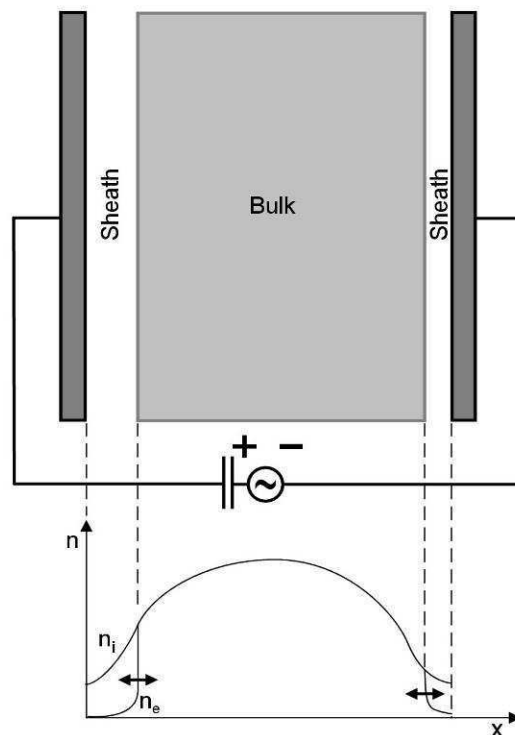
$$\lambda_L = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (2.4)$$

Boltzmannkonstante und Temperatur werden wie üblich mit  $k$  und  $T$  bezeichnet, der stoffspezifische Wirkungsquerschnitt mit  $\sigma$  und mit  $p$  der Druck. Für Elektronen ist  $\sigma$

abhängig von ihrer kinetischen Energie (bzw. der Elektronentemperatur als Maß dafür), wodurch dann folglich auch  $\lambda_L$  energieabhängig ist.

### 2.1.1.3 Plasmarandschichten

Das Hauptvolumen eines Plasmas ist quasineutral, die Dichte der Elektronen und Ionen ist also gleich. An den das Plasma begrenzenden Elektroden bilden sich jedoch Randschichten (engl. *sheath*) mit positiver Raumladung, also einem Überschuss an Ionen [25]. Am Beginn der Entladung gehen die Elektronen in der Nähe der leitfähigen Wände durch Diffusion in größerer Zahl aus dem quasineutralen Plasma an den Wänden verloren als die Ionen. Dies liegt an der viel höheren Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den Ionen. Dies führt zu einem Potential, welches Ionen konstant zu den Wänden beschleunigt und für Elektronen eine Barriere darstellt. In Abb. 1 ist dies schematisch dargestellt. Die Ausbildung von Randschichten ist ein in allen Gasentladungen vorkommendes Phänomen und stellt die Verbindung zwischen dem Potential des quasineutralen Plasmaminneren und dem Wandpotential her.



**Abb. 1** Plasmarandschichten in einer Wechselspannungsgasentladung mit momentaner Polung ( $n_i$  Ionendichte,  $n_e$  Elektronendichte) [25].

In einer Hochfrequenzentladung folgen die Elektronen dem momentanen elektrischen Feld unmittelbar, die Ionen bedingt durch ihre Trägheit nur schwach. Die Elektronen bilden also eine oszillierende Wolke gegenüber der durch die Ionen erzeugten Raumladung. Es werden dabei im zeitlichen Mittel mehr Elektronen als Ionen an den Elektroden entfernt und es bilden sich die positiv geladenen Randschichten aus.

#### 2.1.1.4 Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und Neutralgas

Das Zusammenspiel von elektrostatischer Wirkung eines außen angelegten Feldes, welches den Ladungsträgern im Plasma Energie zuführt, und der Verteilung dieser Energie innerhalb des Plasmas durch innere Wechselwirkungen, hauptsächlich Stöße, sind zwei wichtige Mechanismen zum Verständnis kapazitiv gekoppelter Plasmen.

Die Stärke der Kupplung zwischen den Energieverteilungen der verschiedenen Teilchengruppen, nämlich Ionen, Elektronen und Neutralteilchen, ist eine weitere Größe, welche die Eigenschaften eines Plasmas bestimmt. Man unterscheidet grob zwischen thermischen und nicht thermischen, auch „kalt“ genannten Plasmen. Diese Kategorien haben trotz ihrer Namen zunächst nichts mit dem subjektiven menschlichen Temperaturempfinden zu tun. Die Bezeichnungen beziehen sich auf das Verhältnis der Temperaturen von Ionen  $T_i$ , Elektronen  $T_e$  und Neutralgas  $T_g$ . Sind alle drei etwa gleich groß,

$$T_i \approx T_e \approx T_g \quad (2.5)$$

so wird von einem thermischen Plasma gesprochen. Unterscheiden sich die Temperaturen

$$T_i \neq T_e \neq T_g \quad (2.6)$$

so nennt man es ein nicht-thermisches Plasma. In der Regel ergibt sich dabei noch eine absteigende Reihenfolge für die Temperaturen:

$$T_e \gg T_i > T_g \quad (2.7)$$

Die einzelnen Temperaturen können, müssen aber nicht, einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung der verschiedenen Spezies entsprechen. Die Bezeichnung „Temperatur“ ist daher

etwas irreführend. Die Temperaturen sind eher ein Maß für den mittleren Energieinhalt als eine Beschreibung der zugrunde liegenden Energieverteilung.

Wie kann es zu diesen unterschiedlichen Temperaturen kommen und welche Auswirkungen hat diese Eigenschaft? Wie erwähnt, liegt dies an der Energieübertragung zwischen den Spezies. Verteilt sich die zugeführte Energie schnell, so wird eine gleichmäßige Energieverteilung über alle Teilchen, ein thermisches Plasma, erhalten. Geschieht dies langsam, so wird eine Spezies Energie akkumulieren, d.h. eine höhere Temperatur annehmen als die anderen.

Es lohnt sich, hierfür einen groben Mechanismus zu beschreiben. Die elektrische Energiezufuhr erfolgt in Plasma auf die Ladungsträger, also auf die Ionen, und zum größten Teil auf die Elektronen, und verteilt sich von dort aus auf das Neutralgas. Wie auch immer diese Weiterverteilung vor sich geht, so können die Grenzfälle „sehr langsam“ bzw. „sehr schnell“ unterschieden werden. Fließt die Energie von den Ladungsträgern nur sehr langsam ab, während ihnen weiter Energie zugeführt wird, so heizen diese sich stark gegenüber dem Neutralgas auf. Ist der Energieabfluss sehr schnell, so erhalten alle Teilchen quasi gleichzeitig Energie und man erhält für alle Teilchen die gleiche Temperatur.

Bestimmend für die Geschwindigkeit dieser Prozesse sind:

- Die Dichte des Plasmas, also der Druck, welcher die mittlere freie Weglänge und damit die Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen bestimmt.
- Die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen. Diese hängt prinzipiell von Ladung und Masse ab. Für die Übertragung von geladenen auf neutrale Teilchen sind in erster Näherung jedoch nur Stöße von Belang.
- Elektrostatische Kräfte spielen hauptsächlich bei der Verteilung zwischen geladenen Teilchen eine Rolle.

Stöße zwischen Elektronen und Neutralteilchen bzw. Ionen und Neutralteilchen sind im Mittel unterschiedlich effizient, was, wie sich zeigen lässt, an den stark unterschiedlichen Massenverhältnissen Ion/Neutral, bzw. Elektron/Neutralgas liegt [25]. Die schweren Ionen übertragen Energie an die etwa gleich schweren Neutralgasteilchen sehr gut. Der Übertrag von Elektronen auf Neutralteilchen ist vier Größenordnungen schwächer. Diese Verhältnisse gehen auch aus Gl. 2.8 hervor:

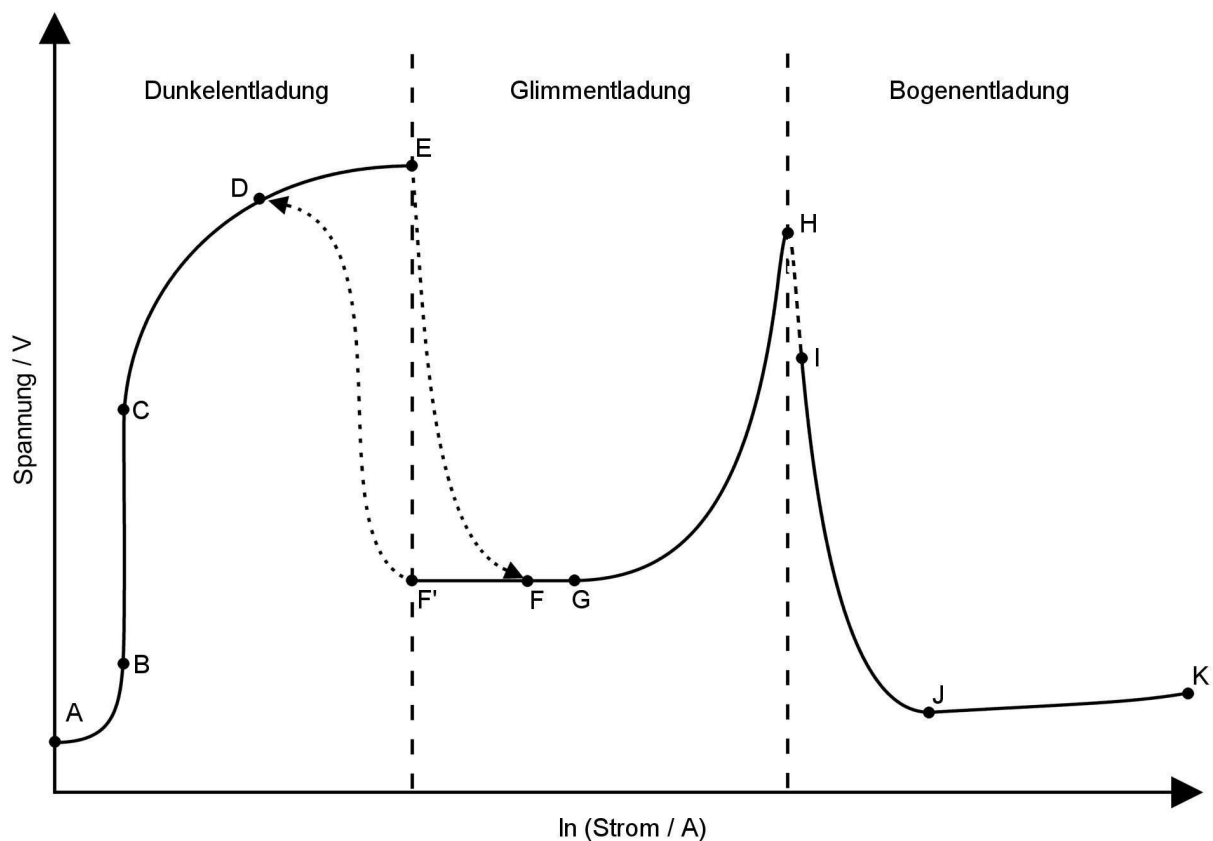
$$\langle E_\phi \rangle = \frac{2m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{\sigma_m}{\sigma_{sc}} \quad (2.8)$$

Setzt man für  $m_1$  und  $m_2$  die Elektronenmasse  $m_e$  bzw. die Masse eines Atoms  $M$  ein und  $\sigma_m = \sigma_{sc}$ , so ist der Anteil der vom Projektil an das getroffene Teilchen übertragenen Energie im Mittel  $\langle E_\phi \rangle = 2m_e/M \approx 10^{-4}$ . Bei gleichen Massen  $m_1$  und  $m_2$  ist das Ergebnis  $\langle E_\phi \rangle = 1/2$ .

Physikalisch identisch ist das Aufeinandertreffen von Bowlingkugeln und Tischtennisbällen. Treffen die leichten Bälle auf die schweren, so prallen diese mit fast unveränderter Geschwindigkeit voneinander ab. Bei gleichen Massen wird der Energieübertrag deutlich erkennbar. Betrachtet man einen einzelnen Vorgang alleine, so müssten die Elektronen immer eine deutlich höhere Temperatur haben als Ionen/Neutralgas. Finden aber sehr viele Stöße zwischen Elektronen und Neutralteilchen statt, so wird der Energieaustausch zwischen diesen Spezies schnell und der Unterscheid zwischen  $T_g$  und  $T_e$  sinkt. Dies ist ein Grund, weshalb thermische Plasmen häufiger bei großen Drücken anzutreffen sind [26].

## 2.1.2 Erzeugung eines kapazitiv gekoppelten Plasmas

Für den Fall eines kapazitiv gekoppelten Plasmas, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, soll die Erzeugung/Zündung kurz erläutert werden, zunächst für den Fall einer Gleichstromentladung (DC, *direct current*, engl. für Gleichstrom). Kapazitiv gekoppelte Plasmen können anhand ihrer Strom-Spannungscharakteristik gut erläutert werden. Wird diese an einen bei niedrigem Druck mit Gas gefüllten Plattenkondensator aufgenommen, so ergibt sich das folgende Bild [29]:



**Abb. 2** Qualitatives Strom-Spannungs-Diagramm einer Gleichstromentladung mit charakteristischen Punkten (A-K) [29].

In Gasen findet sich im Normalfall immer eine kleine Zahl Elektronen und Ionen, die Primärladungsträger. Diese entstehen durch die überall vorhandene natürliche Radioaktivität, ultraviolette- (UV) und Höhenstrahlung. Zunächst werden diese durch die angelegte Spannung beschleunigt (A-B), so dass ein kleiner Strom entsteht. Bei weiter steigender Spannung ist der Strom dann durch die Zahl der durch natürliche Prozesse vorhandenen

Ladungsträger begrenzt, jede entstehende Ladung wird sofort an einer der Elektroden entladen (B-C).

Geht die Spannung über diesen Bereich (C) hinaus, so wird eine zunehmende Zahl an Ladungsträgern genügend beschleunigt, um bei Zusammenstößen mit Neutralteilchen oder einer Elektrode ein sekundäres Elektron bzw. Elektron/Ionenpaar zu erzeugen. Dies führt zu steigender Stromstärke (C-D), aber noch ist es für die Entladung notwendig, dass Primärladungsträger gebildet werden, solange weniger Sekundärladungsträger erzeugt werden als an den Elektroden verloren gehen. Diese Entladung wird auch nicht-selbständige Entladung oder Dunkelentladung genannt, da noch keine Leuchterscheinung zu sehen ist.

Ein entscheidender Punkt ist erreicht, wenn diese Prozesse im Gleichgewicht stehen. Bei entsprechend hoher Spannung wird für jeden Ladungsträger, der an den Elektroden verloren geht, in der Entladung genau ein neuer erzeugt. Diese Spannung wird daher auch Zündspannung genannt (E). Der Zündmechanismus wird nach seinem Entdecker auch Townsendmechanismus genannt. Ab diesem Punkt ist von einer selbständigen Entladung die Rede, die Spannung fällt und es wird der Bereich der Glimmentladung erreicht. Dies ist auch die für diese Arbeit wichtige Entladungsart.

Zwischen selbständiger und nicht-selbständiger Entladung zeigt sich ein Hystereseverhalten: Direkt nach Erreichen der Zündspannung steigt der Strom stark an und die Spannung fällt bis auf die Brennspannung ab (F). Dies geschieht, da die Zahl der Ladungsträger beim Überschreiten des Gleichgewichts lawinenartig ansteigt, also pro entladenen Teilchen im Schnitt etwas mehr als ein neues Teilchen entsteht. Wird der Strom verringert, so springen Strom und Spannung bei Unterschreiten des Zündstroms zurück (F') in den Bereich der nicht-selbständigen Entladung.

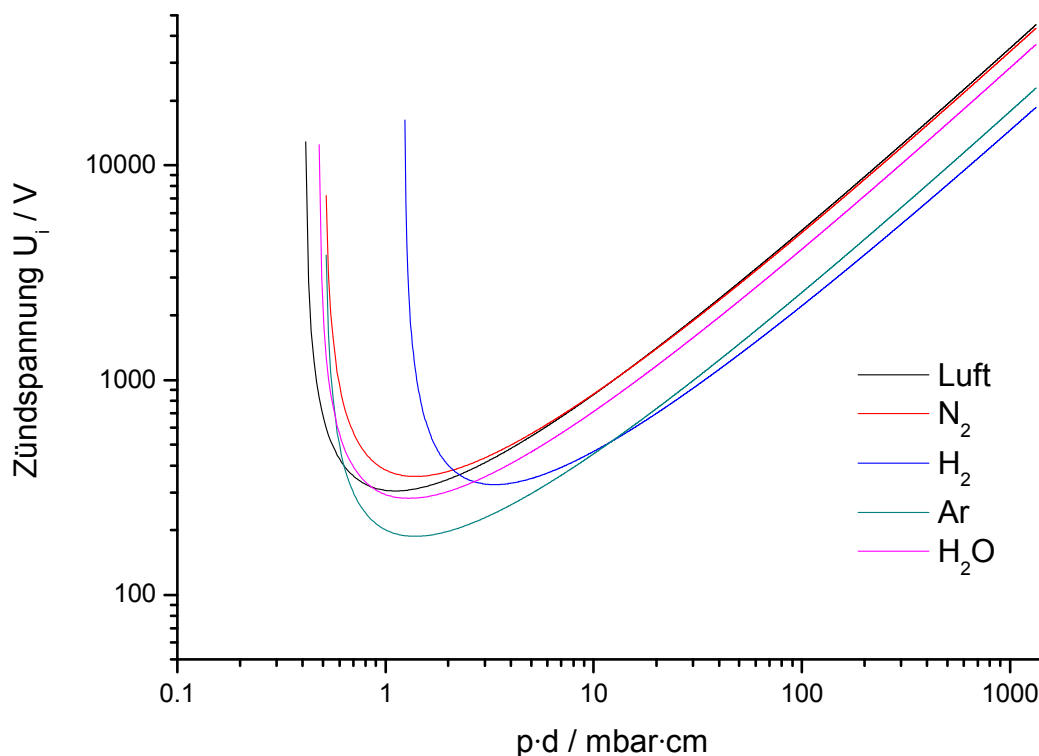
Erhöht man ausgehend vom Glimmentladungsbereich weiter den Strom, so wird die Bogenentladung erreicht (H), in der jedes Elektron ein Vielfaches an Ladungsträgern erzeugt und die Elektroden durch Ionen- und Elektronenbeschuss so weit erhitzt werden, dass thermische Elektronen und Metallionen austreten, wodurch die Leitfähigkeit nochmals stark ansteigt.

### 2.1.2.1 Das Paschengesetz

Das Paschengesetz beschreibt semiempirisch die Abhängigkeit der Zündspannung  $U_1$  einer Gleichstromentladung nach dem Townsendmechanismus von Gasdruck  $p$  und Elektrodenabstand  $d$  des verwendeten Aufbaus [26]:

$$U_1 = \frac{B \cdot (p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (2.9)$$

Paschen fand, dass der Wert des Produkts  $p \cdot d$  die geeignete Größe für diese Beschreibung ist, also dass eine Änderung von Druck oder Elektrodenabstand jeweils den gleichen Effekt hat. Die Koeffizienten  $B$  und  $C$  sind von der Gasart und vom apparativen Aufbau abhängige Konstanten. In Abb. 3 ist der Verlauf der Zündspannung nach Gl. 2.9 für verschiedene Gase dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Zündspannung jeweils ein Minimum durchläuft. Der dem Minimum zugehörige Wert von  $p \cdot d$  lässt sich bei großem Druck durch einen sehr kleinen Elektrodenabstand erreichen bzw. umgekehrt für kleine Drücke durch einen großen Abstand. Diese Gesetzmäßigkeit wurde für die Entwicklung der in dieser Arbeit verwendeten MSE ausgenutzt, um Plasma bei hohen Drücken zu erzeugen. Die physikalische Erklärung dieses Verhaltens beruht auf der Betrachtung des im nächsten Abschnitt erläuterten reduzierten elektrischen Feldes  $E/N$  und der Ionisierungsenergie der Neutralteilchen.



**Abb. 3** Mit Gl. 2.9 simulierte Paschenkurven für verschiedene Gase [27],[30].

Bei großen Werten von  $p \cdot d$  reicht die zwischen zwei Stößen aufgenommene Energie der Elektronen nur bei hohen angelegten Spannungen aus, um ein Teilchen zu ionisieren. Bei



niedrigen Werten von  $p \cdot d$  ist die Stoßwahrscheinlichkeit so klein, dass durch eine hohe angelegte Spannung sichergestellt werden muss, dass bei einem Stoß Ionisation stattfindet, bevor das Elektron an einer Elektrode verloren geht.

### 2.1.2.2 Das reduzierte elektrische Feld

Das reduzierte elektrische Feld  $E/N$  dient als Maß für die auf einen Ladungsträger im Plasma wirkende Kraft durch das elektrische Feld bzw. die Übertragung von Energie aus dem elektrischen Feld auf einen Ladungsträger.

Das Verhältnis von elektrischem Feld  $E$  zur Teilchendichte  $N$  beschreibt indirekt das Verhältnis des elektrischen Feldes zur mittleren freien Weglänge  $\lambda_L$ . Die Strecke zwischen zwei Stößen ist gleichzeitig die Strecke, auf der ein Elektron (oder ein anderes geladenes Teilchen) ungestört beschleunigt werden kann, bevor es durch einen Stoß möglicherweise wieder Energie abgibt. Je größer also  $E/N$ , desto größer der mittlere Energiegehalt der Elektronen beim Stoß. Eine direkte Berechnung der lokalen  $E/N$  in einem Plasma aus der an ein Plasma angelegten Spannung ist nicht ohne Weiteres möglich. In einem Plasma treten räumliche Inhomogenitäten der Ladungsträgerdichte auf und folglich entstehen veränderliche elektrische Felder. Insbesondere in der Randschicht können Spannungen auftreten, die bis zur Größe der außen angelegten Spannung reichen [25].

### 2.1.2.3 Entladungen durch Radiofrequenzanregung

Die vorangegangenen Abschnitte bezogen sich auf Gleichstromentladungen. Diese Arbeit behandelt jedoch ein radiofrequenzgetriebenes (RF), kapazitiv gekoppeltes Plasma. Deshalb sollen einige typische Eigenschaften erläutert werden, welche es von einem DC-Plasma unterscheiden.

In einem Gleichspannungsfeld werden Ladungsträger konstant in die gleiche Richtung beschleunigt, bis sie ihre Driftgeschwindigkeit  $v_d$  erreicht haben, wenn also die Beschleunigung durch das Elektrische Feld und die Reibung mit den Gasteilchen im Gleichgewicht sind.

Im RF-Plasma wirkt ein schnell die Richtung wechselndes Feld auf Ionen und Elektronen. Zu der im DC-Fall verwendeten Driftgeschwindigkeit kommt in einer RF-Entladung als weitere Größe die Driftamplitude  $A$  hinzu, also die maximale Entfernung eines Elektrons von einem

gedachten Nullpunkt. Die Driftamplitude ist abhängig von der angelegten Frequenz und der Amplitude (Spannung) des elektrischen Feldes, so dass sie mit verschieden großer Amplitude hin und her pendeln [26]. Aufgrund der stark unterschiedlichen Massen reagieren die Elektronen viel schneller als die Ionen und erreichen auch unterschiedliche Geschwindigkeiten. Diese Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen kommen in einer DC-Entladung nicht vor.

Elektronen stoßen entsprechend ihrer größeren Geschwindigkeit viel häufiger und effizienter mit Neutralteilchen und sind daher für die Ionisation von größerer Bedeutung als die Ionen. Für die Aufrechterhaltung der Entladung ist also hauptsächlich eine ausreichend große Zahl an Elektronen nötig und diese müssen in der Lage sein, genügend „Nachfolger“ zu erzeugen, um alle Ladungsträgerverluste auszugleichen.

Zur Drift kommt in einem Plasma noch Diffusion hinzu, denn durch Entladung an den Elektroden und Kammerwänden werden Dichtegradienten erzeugt, entlang denen die Ladungsträger zu den Wänden wandern. Dieser Mechanismus nennt sich ambipolare Diffusion, da entgegengesetzt geladene Teilchen aufgrund ihrer Anziehung gemeinsam wandern.

Das Verhältnis von Diffusion zu Drift hat Auswirkungen auf die im Plasma stattfindenden Erzeugungs- und Verlustprozesse von Ladungsträgern und damit Einfluss auf die Zünd- und Brennspannung des Plasmas. Dieses Verhältnis wird wiederum durch die Frequenz des Wechselfeldes und die Stoßfrequenz der Elektronen beeinflusst. Wie sehen diese Abhängigkeiten nun aus? Man kann zwei Extremfälle unterscheiden [26]:

- Gleichspannung bzw. niedrige Frequenz: In diesem Fall verhält sich eine Wechselspannungsentladung wie eine DC-Entladung. Die Driftamplitude ist groß, die Ladungsträger wandern zur jeweils passend gepolten Elektrode. Dort werden sie entladen, können dabei aber unter Umständen auch Sekundärelektronen erzeugen. Die Gasentladung ist also driftkontrolliert und es ist wegen des starken Ladungsträgerverlustes eine recht hohe Zündspannung zu überwinden. Bei entsprechend niedriger Frequenz kann es dazu kommen, dass das Plasma zwischen zwei Halbwellen der Plasmafrequenz verlöscht, da das Feld zu lange die nötige Brennspannung unterschreitet. Eine starke zeitliche Änderung der Plasmaeigenschaften ist die Folge.

- Bei sehr hoher Frequenz ist die Driftamplitude der Elektronen klein, so dass nur wenige zu den Elektroden gelangen. Die Diffusionsverluste überwiegen, sind jedoch vergleichsweise klein. Durch den geringen Elektronenbeschuss der Elektroden ist dieser Weg der Sekundärelektronenerzeugung außer Kraft, nur Stöße im Gasvolumen erhalten die Entladung; das Zündpotential erreicht sein Minimum.

Der Übergang von einer DC- zu einer Radiofrequenzentladung ist also insgesamt charakterisiert durch kleiner werdende Verluste, was zu einer sinkenden Zünd- und Brennspannung führt.

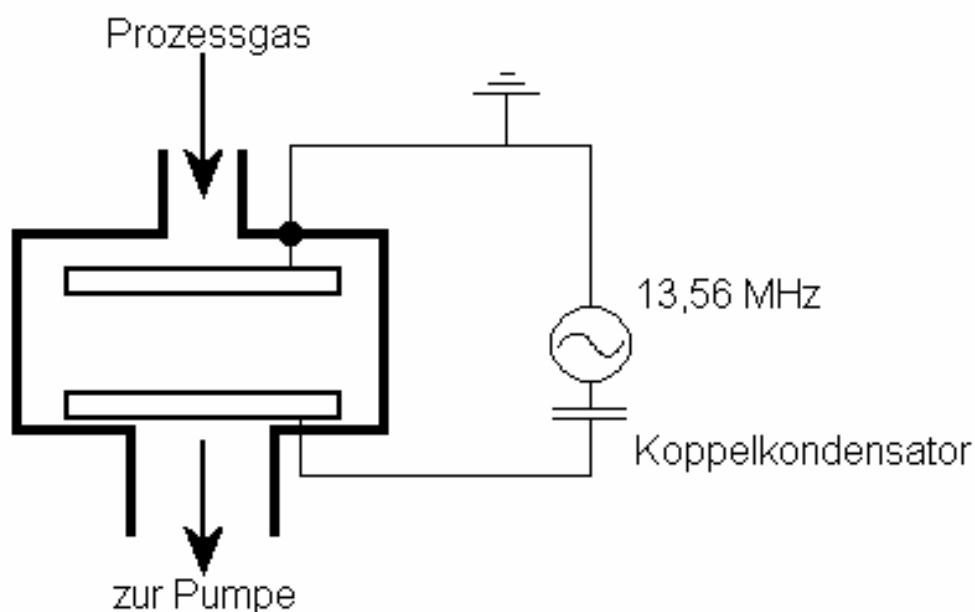
Zusammenfassend kann gesagt werden: Hohe Frequenzen führen zu einer kleinen Driftstrecke während einer Halbwelle und die daraus resultierende kleine Driftstrecke reduziert Verluste an den Elektroden, so dass sekundäre Ladungsträgererzeugung hauptsächlich im Gasvolumen stattfindet und Oberflächeneffekte an Bedeutung verlieren.

Niedrige Frequenzen führen wiederum zu langen Driftstrecken mit großen Verlusten an den Elektroden, was zu einer Erhöhung der Zünd- und Brennspannung führt. Gleichzeitig erhöht sich der Beschuss der Elektrodenoberflächen mit Ionen, wodurch zunehmend die Gefahr besteht, dass sich ein Lichtbogen ausbildet.

## 2.1.3 Technische Umsetzung einer kapazitiven Gasentladung

### 2.1.3.1 Typischer Aufbau zur Erzeugung einer RF-Entladung

In Abb. 4 ist ein schematischer Aufbau für einen Plasmaprozess skizziert. Zwei plane Elektroden sind in einer Vakuumkammer parallel zueinander in einem Abstand von einigen cm angeordnet. Über elektrische Zuleitungen sind sie mit einem RF-Generator, typischerweise 13,56 MHz, verbunden. Die Kammer von typischerweise einigen Litern Volumen wird mit dem für die Anwendung passenden Gas bei entsprechendem Druck befüllt, meist im Bereich von 0,01 bis 1 mbar. Zwischen den Platten in der Kammer wird das Plasma gezündet. Auf der unteren Elektrode kann ein Substrat für die Plasmabehandlung positioniert werden.



**Abb. 4.** Schematischer Aufbau einer Prozesskammer für kapazitiv gekoppelte RF-Plasmen.

Typische Entladungsparameter sind außerdem ein Ionisationsgrad  $x_i$  von  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  und Elektronentemperaturen von 1-5 eV [25].

### 2.1.3.2 MSE-Plasma

In der vorliegenden Arbeit wird als Plasmaquelle eine mikrostrukturierte Elektrode verwendet. Hierbei handelt es sich um eine spezielle Bauform einer RF-Plasmaquelle. Genaue Beschreibungen der Entwicklung dieser Quelle und ihrer Eigenschaften finden sich in [32]-[36]. Einige Eckdaten sollen hier noch einmal genannt werden, um die allgemeinen Betrachtungen aus dem vorangegangenen Abschnitt für diese Arbeit zu konkretisieren.

In [37] sind Strom-Spannungs-Charakteristiken einer solchen MSE gezeigt, welche in Stickstoff bei 400 mbar bzw. Helium bei 1 bar betrieben wurde.

In Stickstoff wurde ein starkes Anwachsen des Stroms über drei Größenordnungen bei moderatem Anstieg der Spannung gefunden, so wie nach dem Townsendmechanismus zu erwarten, bis bei ca. 360 V das Plasma zündet und in eine normale Glimmentladung übergeht. Diese brennt dann bei etwa 240 V mit Strömen von einigen 10 mA.

In Helium bei 1 bar zeigt sich das gleiche Verhalten, die Entladung zündet jedoch erwartungsgemäß bei einer deutlich niedrigeren Spannung, nämlich 125 V, das Plasma brennt dann bei ca. 120 V mit einem Strom von ca. 1 mA.

Gericke et al. [37] folgerten aus ihren Untersuchungen, dass die Zündung des MSE-Plasmas in diesen Druckbereichen entsprechend dem Townsendmechanismus beschrieben werden kann, solange die Abmessungen des Elektrodenspalts klein sind gegenüber den Driftamplituden der Elektronen und Ionen.

Es wurde außerdem festgestellt, dass das Plasma bei fallendem Druck unter 100 mbar nicht mehr vorzugsweise in den Elektrodenspalten, sondern über den Elektroden brennt. Dies entspricht dem Verhalten nach dem Paschengesetz, denn nach Durchlaufen des Minimums sind bei sinkendem Druck größere Elektrodenabstände von Vorteil.

Bei dem Betrieb mit den leichten Edelgasen Helium und Neon fand die Zündung bei Drücken unter 400 mbar durch Feldelektronenemission statt.

Im Betrieb zeigten die Plasmen die charakteristischen Merkmale von Glimmentladungen. Es zeigt sich Hystereseverhalten im Bereich der Zündspannung und eine nur geringe Abhängigkeit der Brennspannung vom Strom. Das Plasma bedeckt bei geringer Leistung nur kleine Flächen der MSE, mit steigendem Strom wächst auch der Bedeckungsgrad. Der Ionisationsgrad  $x_i$  liegt für ein Stickstoffplasma bei 100 mbar im Bereich von  $10^{-7} \text{ cm}^{-3}$ , die Elektronendichte  $n_e$  bei  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , das reduzierte elektrische Feld  $E/N$  zur Zündung beträgt 100-280 V/mbar. Für die Elektronenenergie wurden Werte von mehr als 20 eV gefunden [34],

die Verteilungsfunktion ließ sich aufgrund der geringen Größe des Systems nicht mit konventionellen messtechnischen Mitteln (Debye-Sonde) bestimmen.

In dieser Arbeit wird der Druckbereich von 20 bis 40 mbar verwendet. Die optische Erscheinung und das Verhalten gleichen denen aus der genannten Arbeit. Es ist also anzunehmen, dass ebenso die Bedingungen und die Betriebsparameter einer Townsendentladung gelten.

### 2.1.3.3 Laserinduziertes Plasma

Laserinduziertes Plasma (engl.: *Laser-induced Breakdown*) ist in dieser Arbeit nur ein Hilfsmittel zum Testen der Detektionapparaturen, entsprechend kurz soll es hier beschrieben werden. Für eine genauere Beschreibung siehe z.B.[26].

Wenn das Licht eines starken, gepulsten Lasers mit einer Linse in ein Gas gebündelt wird, so kann es im Brennpunkt zur Zündung eines Plasmas kommen. Das Plasma brennt nur kurz, da nur während des Pulses Energie zugeführt wird.

Das Feld bzw. die Energie, welche für die Zündung notwendig ist, wird bei dieser Art von Plasma nicht durch das Anlegen einer Spannung an Elektroden oder durch das Magnetfeld einer Spule erzeugt, sondern es handelt sich um das Feld des eingestrahnten Lichts. Die Lichtleistungen, die hierfür notwendig sind, liegen im Bereich von  $10^5 \text{ MW/cm}^2$ , was mit handelsüblichen gepulsten Nd:YAG-Lasern leicht erreichbar ist. Die Zündung erfolgt durch das Zusammenspiel zweier Mechanismen, der Elektronenlawine und des Multiphotonen-Photoelektrischen Effekts. Durch den extrem hohen Photonenstrom sind Multiphotonenprozesse begünstigt. Analog zum klassischen Photoelektrischen Effekt kann durch die gleichzeitige Aufnahme mehrerer Photonen ein Elektron aus einem Atom entfernt werden. Das elektrische Feld des Laserpulses beschleunigt diese und u.U. bereits durch natürliche Prozesse vorhandene Elektronen und sorgt damit für Sekundärelektronen, bis durch den Lawineneffekt ein Plasma zündet.

## 2.2 Die Kombination von CRDS und PLIF

Eine kurze Gegenüberstellung von CRDS und PLIF soll an dieser Stelle dazu dienen, zu zeigen, welche Beiträge die beiden Methoden zu spektroskopischen Untersuchungen leisten können. Die Verwendung beider Methoden wurde bei der Untersuchung von Verbrennungsprozessen bereits erfolgreich angewendet [38].

Die zu beachtenden Einschränkungen der Methoden sollen vorab benannt und der Nutzen, den die Methoden voneinander haben, kurz dargestellt werden.

### CRDS

- empfindliche Absorptionsmethode
- liefert absolute Werte für die Absorption und damit der Dichte der untersuchten Substanz entlang der optischen Achse
- nur ein Mittelwert über die ganze Absorptionsstrecke
- begrenzte Ortsauflösung
- unempfindlich gegenüber Schwankungen der Laserintensität
- empfindlich gegenüber zeitlich variablem Hintergrund während einer Abklingkurve
- kürzeste Zeitauflösung begrenzt auf die Dauer einer Abklingkurve (mehrere  $\mu\text{s}$ )
- unempfindlich gegenüber Druck und Zusammensetzung

### PLIF

- sehr empfindliche Detektion
- gute Zeitauflösung (begrenzt durch Laserpulsdauer)
- gute Ortsauflösung (3D)
- Messwerte repräsentieren relative Dichte der untersuchten Substanz
- Substanz muss fluoreszieren
- empfindlich gegenüber Änderungen von Druck und Zusammensetzung

Auf Grund dieser komplementären Eigenschaften bietet sich eine Kombination der Systeme an. Wie ist es durchführbar? Für welche Untersuchungen ist es sinnvoll, das zu tun?

Für die Berechnung der Dichte einer Substanz auf Grundlage einer Absorptionsmessung, wie durch CRDS gegeben, wird die Länge des Absorptionsweges benötigt. In der Regel ist dieser identisch mit dem Spiegelabstand, da zumeist Gasproben vermessen werden, die die ganze Kavität ausfüllen. Bei den hier durchgeführten Messungen ist der Absorptionsweg  $L$  jedoch viel kürzer, in etwa in der Größe der MSE, was nur einem Bruchteil der Kavitätslänge entspricht. Mit Hilfe von PLIF kann festgestellt werden, über welche Strecke eine nennenswerte Radikaldichte herrscht. Für diese Arbeit wurden die Fluoreszenzbilder vornehmlich zu diesem Zweck verwendet.

Aus dem mit CRDS bestimmten Mittelwert und der relativen Verteilung der PLIF Messung lässt sich wiederum die absolute Dichteverteilung errechnen. Die durch PLIF gewonnenen 2- bzw. 3-dimensionalen Verteilungen enthalten einen Bereich, der sich mit der Absorptionsstrecke der CRDS-Messung deckt. Der Signalmittelwert dieses Bereichs entspricht dann genau der mit CRDS bestimmten mittleren Dichte und dient als Referenz für die übrigen Messwerte.

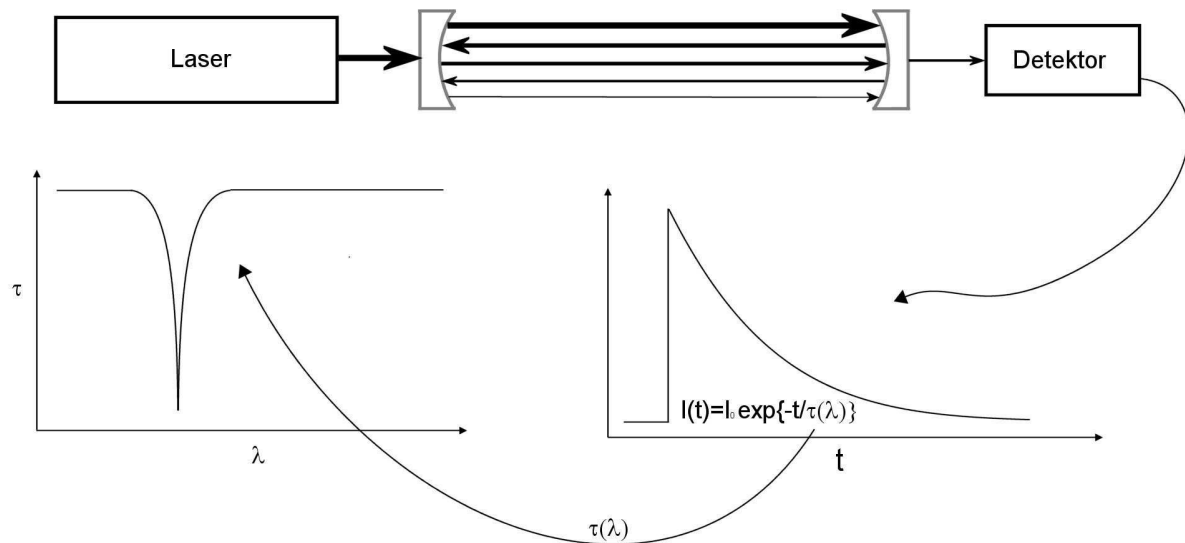
Eine wichtige zu berücksichtigende Eigenschaft von LIF/PLIF ist der Einfluss von Fluoreszenzlöschung (Quenching) auf die Messung. Fluoreszenzlöschung führt bei verschiedenen Gasmischungen und Drücken, aber gleicher Radikaldichte zu unterschiedlich intensiver Fluoreszenz. Durch CRDS-Vergleichsmessungen bei definierten Bedingungen kann dieser Einfluss bestimmt und berücksichtigt, d.h. das System kalibriert werden.



## 2.3 Cavity Ring-Down Spektroskopie

Die hauptsächlich für die durchgeführten Untersuchungen verwendete Methode ist die Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS). Es handelt sich dabei um eine absorptionspektroskopische Technik, welche um Größenordnungen empfindlicher ist als bekannte Direktabsorptionsmethoden, wie sie in gängigen UV-VIS-Tischgeräten und der Laserabsorptionsspektroskopie vorkommt [39].

Deacon und O’Keefe [31] machten das von Anderson *et al.*[40] gefundene CRDS-Konzept 1988 bekannt. Seitdem wurde das ursprüngliche Konzept verfeinert und erweitert, so dass es inzwischen eine Familie von Methoden gibt, welche sich daraus ableiten [41],[42]. Allen diesen Methoden gemein ist die Verwendung eines optischen Resonators, auch Kavität genannt (engl. *optical cavity*). Bei der ursprünglichen gepulsten CRDS, welche auch in dieser Arbeit verwendet wird, besteht die Kavität aus zwei hochreflektierenden konkaven Spiegeln. Diese werden einander zugewandt, parallel in einer optischen Achse aufgebaut (Abb. 5). Ein Laserpuls wird nun entlang der optischen Achse auf die Rückseite des einen Spiegels gelenkt, wobei ein kleiner Teil diesen passiert. Der Puls innerhalb der Kavität läuft nun zwischen den Spiegeln hin und her, in vielen Experimenten einige 100- oder sogar 1000-mal. Dabei verliert er bei jeder Reflexion, entsprechend der Reflektivität der Spiegel und durch etwaige andere Verlustprozesse, an Intensität. Wie noch gezeigt wird, folgt die Abnahme der Intensität einer Exponentialfunktion, deren Zeitkonstante direkt abhängig ist von diesen Verlusten. Dieser Zusammenhang von Zeitkonstante und Verlust ist das maßgebliche Merkmal der Cavity Ring-Down Spektroskopie.



**Abb. 5** Prinzipskizze eines Cavity Ring-Down Experiments.

Praktisch ist er von herausragender Bedeutung, denn es erlaubt die Messung von optischen Verlusten, ohne die Ausgangsleistung der verwendeten Lichtquelle zu kennen. Außerdem ist die Bestimmung der Zeitkonstanten sehr genau möglich, woraus eine große Messempfindlichkeit folgt, bis zu sieben Größenordnungen besser als in gewöhnlichen Spektrometern gleicher Größe [42].

### 2.3.1 Beschreibung des Funktionsprinzips der CRDS

Eine grundlegende mathematische Beschreibung des CRDS-Prinzips lässt sich anschaulich gestalten. Bei genauerem Hinsehen sind dann weitere Effekte zu berücksichtigen, die in optischen Resonatoren eine Rolle spielen. Diese sollen zunächst vernachlässigt werden.

Trifft ein Laserpuls der Energie  $E$  auf die Rückseite eines Kavitätsspiegels, so wird ein kleiner Teil durch den Spiegel transmittiert und befindet sich dann innerhalb der Kavität. Der größte Teil wird zurückgeworfen.

Der Reflektivität der Spiegel  $R$  und der Transmissionsgrad  $T$  stehen in direktem Zusammenhang:

$$R = 1 - T - L \approx 1 - T \quad (2.10)$$

Wobei  $L$  sonstige Verluste, z.B. durch Streuung und Absorption, bezeichnet und i.d.R. vernachlässigt werden kann, da diese klein sind und sich wie eine leicht verminderte

Reflektivität auswirken. In der Kavität befindet sich nun ein Puls der Energie  $E_0=E \cdot T$ , welcher zwischen den Spiegeln hin und herläuft und dabei bei jeder Reflexion Energie verliert. Soweit es keine weiteren Verlustprozesse gibt, beträgt nach einem Umlauf, d.h. zwei Reflexionen, die Energie noch

$$E_1 = E_0 \cdot R^2 \quad (2.11)$$

und nach zwei Umläufen

$$E_2 = E_0 \cdot R^2 \cdot R^2 \quad (2.12)$$

und nach  $n$  Umläufen

$$E_n = E_0 \cdot R^{2n} \quad (2.13)$$

Durch eine einfache Umformung ( $a^x = e^{x \ln a}$ ) geht die Gleichung in die Exponentialform über und für  $R \approx 1$  gilt  $\ln R = (R-1)$ , so dass

$$E_n = E_0 \cdot \exp[2n(R-1)] \quad (2.14)$$

Für die weitere Verwendung der Gleichung ist es sinnvoll, sie in eine zeitabhängige Form zu bringen. Der zurückgelegte Weg des Lichts in einer gegebenen Zeit ist bekanntermaßen durch die Lichtgeschwindigkeit  $c$  gegeben, die Länge eines Umlaufs in einer Kavität mit der Länge  $d$  ist  $2d$ . Die Zahl der Umläufe in einer Zeit  $t$  ist folglich:

$$n = \frac{tc}{2d} \quad (2.15)$$

Die beiden Gleichungen 2.14 und 2.15 lassen sich zusammenfassen:

$$E_t = E_0 \cdot \exp \frac{tc(R-1)}{d} = E_0 \cdot \exp[kt] = E_0 \cdot \exp \left[ -\frac{t}{\tau} \right] \quad (2.16)$$

Gleichung 2.16 beschreibt den zeitabhängigen Verlauf der Pulsenergie im Resonator. Die Größen  $c$ ,  $d$  und  $R$  wurden in der Zeitkonstante  $k$  oder  $\tau$  für den evakuierten Resonator zusammengefasst. Man erkennt, dass die Zeitkonstante somit nur abhängig von den Eigenschaften Reflektivität und Länge des Resonators ist.

Bisher haben wir angenommen, dass es nur an den Spiegeln optische Verluste gibt, Gleichung 2.16 gilt also nur für eine ideal evakuierte Kavität. Des Weiteren ist die Reflektivität der Spiegel wellenlängenabhängig, exakt müsste es also heißen  $R(\lambda)$  und entsprechend  $\tau(\lambda)$ .

Verluste, die in einem nicht evakuierten Resonator von anderen Ursachen als der Resttransmittivität der Spiegel herrühren, können Beugungsverluste, Streuung und Absorption sein. Beugungsverluste haben ihren Grund im endlichen Durchmesser der Resonatorspiegel und sind meist sehr klein. Streuung entsteht durch kleinste Oberflächenfehler und Verschmutzungen der Spiegel, welche nicht völlig ausgeschlossen werden können. Solange diese Einflüsse sich während einer Messung nicht ändern, haben sie den Effekt einer konstant verminderten Reflektivität.

Dem Zweck der Methode entsprechend am wichtigsten ist der Verlust durch Absorption. Für die Konzentrations- und Intensitätsregime, für welche CRDS eingesetzt wird, gilt das Bouguer-Lambert-Beer Gesetz, welches die Absorption beschreibt,

$$I(s) = I_0 \cdot \exp[-\sigma Ns] \quad (2.17)$$

also die exponentielle Abnahme der Anfangsintensität  $I_0$  durch ein Medium mit dem wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und der Teilchendichte  $N$  entlang eines Weges  $s$ . Auch diese Gleichung lässt sich in eine zeitabhängige Form bringen:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp[-\sigma Nct] \quad (2.18)$$

Sowohl die Gleichung für das Abklingen der Intensität innerhalb eines optischen Resonators als auch das Bouguer-Lambert-Beer Gesetz beschreiben also die exponentielle Abnahme entlang eines gegebenen Weges bzw. auf einer in einer bestimmten Zeit zurückgelegten Strecke. Befindet sich nun ein Absorber innerhalb der Kavität, so lassen sich die Gleichungen zusammenfassen. Einerseits kann man dies so verstehen, dass beide Verlustprozesse gleichzeitig wirken, und sich somit potenzieren, oder man sieht den Gesamtprozess als sich ständig wiederholende Verkettung von Reflexionen und Absorptionen an:

$$I(t) = I_0 \cdot R \cdot Abs \cdot R \cdot Abs \dots = I_0 \cdot R \cdot \exp[-\sigma Nct] \cdot R \cdot \exp[-\sigma Nct] \dots \quad (2.19)$$

Gleichung 2.19 lässt sich, wie Gleichung 2.13, in eine zeitabhängige Exponentialform bringen. Die Kombination aus der „CRD-Gleichung“ und Bouguer-Lambert-Beer Gesetz, mit  $\tau'$  als Zeitkonstante des mit einem Absorber gefüllten Resonators ist Gleichung 2.20:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp[-\sigma Nct] \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau'}\right] = I_0 \cdot \exp\left[-\frac{1}{\tau'}\right] \quad (2.20)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für alle Messungen mit Cavity Ring-Down und Cavity Enhanced Spectroscopy (CEAS) Methoden. Die Funktion, welche eine Absorption innerhalb eines angeregten optischen Resonators beschreibt, ist eine einfache Exponentialfunktion, in deren Exponenten zwei Summanden stehen: Einer, welcher das Verhalten der leeren Kavität und ein zweiter, welcher die Beiträge durch Absorption beschreibt. Weitere Verlustprozesse, z.B. durch Partikelstreuung, würden zusätzliche Summanden bedingen. Nach Logarithmieren und Kürzen der Gleichung ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \frac{1}{\tau} + \sigma Nc = \frac{1}{\tau'} \\ \text{b)} \quad & \frac{1}{\tau} + \alpha c = \frac{1}{\tau'} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Hieraus lässt sich ersehen, dass zur Bestimmung der Absorption  $\alpha = \sigma N$  lediglich der Exponent  $\tau'$  mit und ohne Absorption bestimmt werden muss und sich aus der Differenz die Absorption ergibt.

### 2.3.2 Eigenschaften von optischen Resonatoren

Die bisherige Beschreibung verwendet das so genannte „Photon Bullet“ Modell [42], d.h. die Vorstellung, dass am Anfang des Experiments Photonen in den Resonator eingeschossen werden und bei jeder Reflexion eine gewisse Anzahl verloren geht. Diese Betrachtungsweise berücksichtigt jedoch einige Phänomene nicht, die aus den Eigenschaften von Licht als elektromagnetischer (EM) Welle entstehen, also insbesondere Interferenzeffekte.

Zunächst ist ein linearer optischer Resonator, wie er in vielen CRD-Experimenten eingesetzt wird, dem Aufbau nach ein Fabry-Pérot-Interferometer bzw. ein Etalon. Aus diesem Umstand ergibt sich eine wellenlängenabhängige Transmission durch die Kavität. Weitere Effekte rühren von der endlichen Linienbreite des verwendeten Lasers und der räumlichen Gestalt der Kavitätsmoden her.

Lineare, offene optische Resonatoren, Kavitäten, Etalons oder auch Fabry-Perot-Interferometer sind in ihren Eigenschaften physikalisch gleiche Gebilde. Ihre Namen erhalten sie durch ihre unterschiedliche technische Umsetzung, Verwendung oder sind durch Gewohnheit entstanden. Alle bestehen aus zwei Reflektoren, welche, einander gegenüberliegend, parallel angeordnet sind. Ausführliche theoretische Beschreibungen der Eigenschaften solcher Systeme finden sich in der Fachliteratur, z.B. [43]. Betrachtungen speziell zur CRDS finden sich in [44],[45]. Einige für die CRDS wichtige Merkmale sollen hier jedoch kurz erläutert werden.

### 2.3.2.1 Stabilität von optischen Resonatoren

Während der Durchführung eines CRDS-Experiments soll die Zeitkonstante nur von der Reflexion der Spiegel und möglicherweise vorhandener Absorption abhängen. Das Licht muss also zwischen den Spiegeln „gehalten“ werden, d.h. es darf den Resonator nicht, bzw. nur zu sehr geringen Teilen, zu den Seiten verlassen. Einen Resonator der dies erfüllt, nennt man stabil.

Ein als idealer Strahl angenommener Gaußstrahl hat quer zu seiner Ausbreitungsrichtung eine starke Intensitätsabnahme, erreicht jedoch auch in großer Entfernung nicht die Intensität null. Bei der Reflexion an einem Spiegel entstehen daher aufgrund der unendlichen Ausdehnung des Strahls gegenüber der endlichen Größe der Spiegel Beugungsverluste an den Rändern. Diese Verluste müssen soweit minimiert werden, dass diese im Vergleich mit sonstigen Verlusten des Resonators vernachlässigbar sind.

Intuitiv erscheint richtig, die Spiegel konkav zu gestalten, um den Strahl weitgehend in der Mitte der Kavität zu halten, während er hin- und herreflektiert wird. Tatsächlich erweist sich dies als richtig. Das Kriterium, welches für einen stabilen Resonator aus zwei sphärisch konkaven Spiegeln erfüllt sein muss, bezieht sich auf den Abstand  $d$  der Spiegel und deren Krümmungsradius  $b$ .

Allgemein wird das Kriterium für die Stabilität eines optischen Resonators mit Hilfe der  $g$ -Faktoren der Spiegel beschrieben. Dieser ist für den Spiegel  $n$  definiert als:

$$g_n = (1 - d / b_n) \quad (2.22)$$

Eine stabile, lineare Kavität wird erreicht, wenn  $0 < g_1 \cdot g_2 < 1$ . Für symmetrische Resonatoren aus identischen Spiegeln ergibt sich daraus die Bedingung, dass der Abstand der Spiegel  $d$  kleiner als die Summe ihrer Krümmungsradien  $b$  sein muss. Mit der Einschränkung, dass der Abstand nicht genau  $b$  oder null sein sollte (was sowieso kaum zu realisieren ist), also:

$$0 < d < 2R \quad \text{mit} \quad d \neq b \quad (2.23)$$

Für einen asymmetrischen Resonator, also bei unterschiedlichen Spiegelkrümmungen, ergeben sich aus Gl. 2.22 etwas andere Bedingungen, nämlich:

$$0 < d < b_1 \quad \text{oder} \quad b_2 < d < b_1 + b_2 \quad (2.24)$$

d.h., dass der Abstand nicht größer sein darf als der Krümmungsradius  $b_1$  des stärker gekrümmten Spiegels oder dass der Abstand zwischen dem Krümmungsradius des schwächer gekrümmten Spiegels  $b_2$  und der Summe der Radien liegen muss.

### 2.3.2.2 Freier Spektralbereich

Neben der reinen Stabilität, also der Fähigkeit des Resonators, das EM-Feld „zusammenzuhalten“, hat dessen Geometrie auch Einfluss auf die Struktur des Feldes, sowohl auf das räumliche und zeitliche Verhalten, wie auch auf das Spektrum.

Bei der theoretischen Beschreibung des Resonators ergibt sich für die mögliche Feldverteilung im Volumen des Resonators eine große Zahl so genannter Moden, d.h. eine große Zahl theoretisch möglicher Feldverteilungen. Die Kavitätsmoden sind nur von der Geometrie der Kavität abhängig und nur diese können angeregt werden, sie werden unterteilt in longitudinale und transversale Moden. Transversale Moden besitzen Feldverteilungen, welche in den Ebenen quer zur Kavitätsachse  $z$  Feldstärkeknöten haben. Reine longitudinale, auch axiale oder Fundamentalmoden genannt, haben keine solchen Knöten. Die Zahl der Knöten einer Mode in  $x$ - und  $y$ -Richtung des Resonators wird mit ganzen Zahlen  $n$  und  $m$  angegeben, z.B.  $TEM_{12}$  für eine Mode mit einem in  $x$ - bzw. zwei Knöten in  $y$ -Richtung.

Jede Kavitätsmode besitzt zudem eine eigene Frequenz, die einer Wellenlänge des aufgenommenen Laserlichts entspricht. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass nur bestimmte Frequenzen des anregenden Lasers tatsächlich in die Kavität eindringen können, nämlich diejenigen, die der Eigenfrequenz einer Mode entsprechen. Diese Eigenschaft ist für die Spektroskopie außerordentlich wichtig. Es muss darauf geachtet werden, dass der Frequenzabstand zweier benachbarter Moden nicht zu groß ist, da sonst die Auflösung des Spektrometers darunter leiden kann. Diese Eigenfrequenzen eines symmetrischen Resonators der Länge  $d$  mit Spiegeln eines Krümmungsradius  $b$  sind gegeben durch

$$\nu = \frac{c}{2d} \left[ q + \frac{1}{2}(m+n+1) \left( 1 + \frac{4}{\pi} \arctan \frac{d-b}{d+b} \right) \right] \quad (2.25)$$

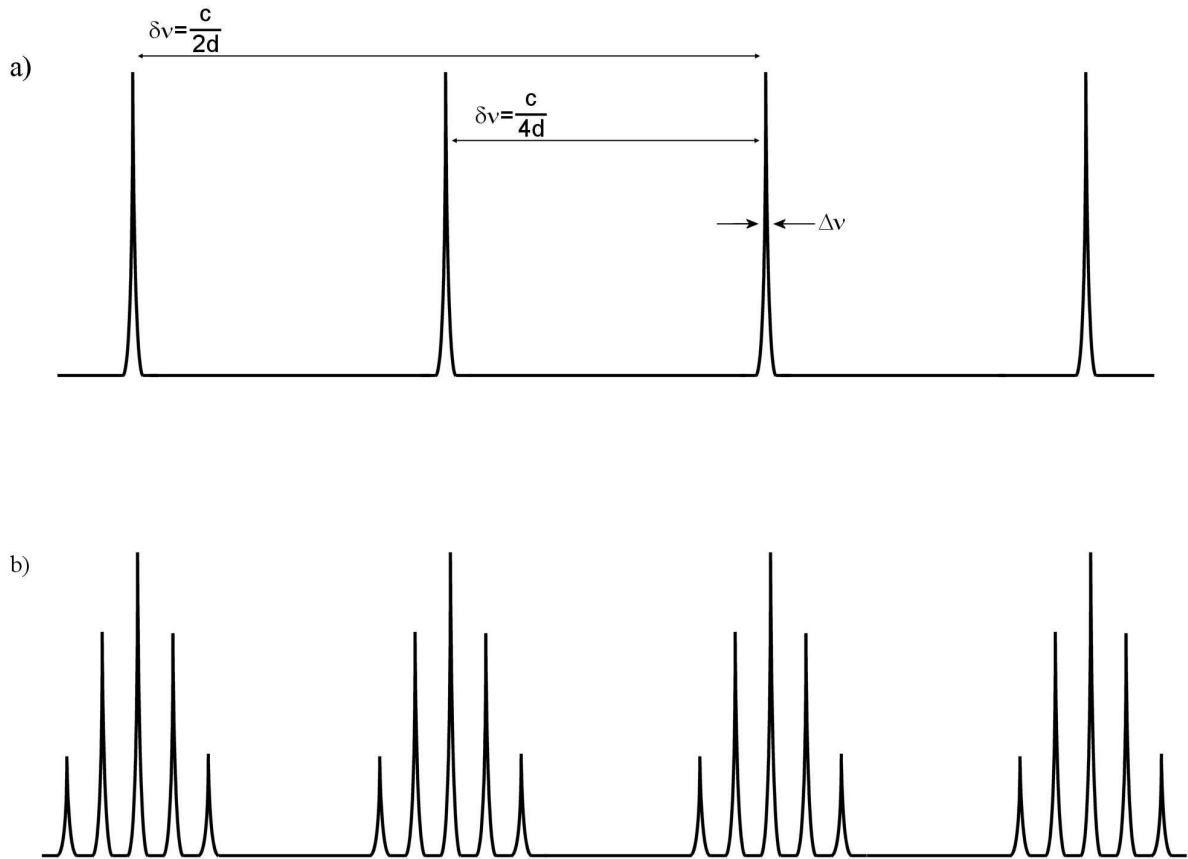
mit der Longitudinalmode  $q$  und den Transversalmoden  $m$  und  $n$ . Der Abstand zwischen zwei benachbarten Moden  $\delta\nu$  ist der Freie Spektralbereich (FSB), dargestellt in Abb. 6a. Je nach Geometrie des Resonators und der Art der angeregten Moden (fundamental oder höhere Ordnung) können einige Sonderfälle betrachten werden. Für zwei benachbarte longitudinale Moden ( $n = m = 0$ ) mit  $q_2 = q_1 + 1$  beträgt der FSB entsprechend Gl. 2.26  $\delta\nu = c/2d$ . Das sich ergebende kammartige Frequenzspektrum der Fundamentalmoden eines Resonators ist in Abb. 6a dargestellt.

In einem konfokalen Aufbau, d.h.  $d = b$ , fällt zudem der arctan-Term in Gl. 2.25 weg und übrig bleibt

$$\nu = \frac{c}{2d} \left[ q + \frac{1}{2}(m+n+1) \right] \quad (2.26)$$

Der Abstand zweier benachbarter Transversalmoden mit  $(m_2+n_2) = (m_1+n_1)+1$  ist im konfokalen Resonator mit  $c/4d$  gegeben. Man kann durch Einsetzen außerdem sehen, dass in diesem Fall eine Transversalmode mit  $q_1 = a$  und  $(m_1+n_1) = 2b$  und eine Fundamentalmode mit  $q_2 = a+b$ ,  $m_2, n_2 = 0$  die gleiche Frequenz haben, also entartet sind.





**Abb. 6** Freier Spektralbereich eines optischen Resonators a) konfokal  $d = b$  b) allgemeiner symmetrischer Fall  $d \neq b$ .

Im allgemeinen Fall  $d \neq b$  ist diese Entartung aufgehoben, da der arctan Term dann keine ganze Zahl ergibt und somit die Frequenzen der Transversalmoden nicht mit denen der Longitudinalmoden zusammenfallen. Das Modenspektrum wird also noch dichter [44]. Dieser Fall ist in Abb. 6b dargestellt.

Moden sind spektral nicht unendlich schmal, ihre Breite  $\Delta\nu$  ist über die Qualität der Resonatorspiegel und der Länge des betreffenden Resonators bestimmt. Die hierfür charakteristische Größe für die Güte eines Resonators, und damit der Resonatormoden, ist die Finesse  $F^*$ :

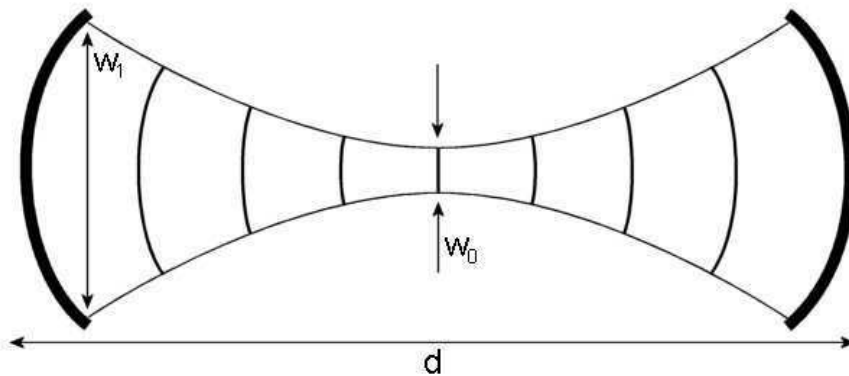
$$F^* = \frac{\delta\nu}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.27)$$

Sie beschreibt also das Verhältnis von Freiem Spektralbereich  $\delta\nu$  und der Halbwertsbreite einer Mode  $\Delta\nu$ , welches sich auch direkt aus der Reflektivität  $R$  der Spiegel ergibt. Die

Finesse ist für einen Resonator aus einem gegebenen Spiegelpaar konstant. Je besser die Spiegel eines optischen Resonators, desto schmaler sind die Kavitätsmoden.

### 2.3.2.3 Modenvolumen und Geometrie

Das elektromagnetische Feld einer angeregten Kavitätsmode besitzt eine Ausdehnung, welche axial durch die Spiegel begrenzt ist und radial durch die Spiegel geformt wird. Schematisch ist dies in Abb. 7 gezeigt. Allgemein bildet sich eine zylindersymmetrische Feldverteilung aus, die innerhalb der Kavität eine Taille zeigt und an den Spiegeloberflächen eine maximale Ausbreitung aufweist.



**Abb. 7** Schematische Darstellung des Modenprofils einer TEM<sub>00</sub>-Mode in einem symmetrischen Resonator.

Die genaue Geometrie der Moden ist abhängig von ihrer Ordnung. Allgemein haben TEM<sub>00</sub> Moden den kleinsten Strahlquerschnitt, mit zunehmenden Ordnungszahlen vergrößert sich dieser.

Für einen Gaußstrahl lassen sich die Strahltaille und der Durchmesser an der Spiegeloberfläche mit den nachfolgenden Gleichungen berechnen. Der Radius  $w_1$  an der Oberfläche des ersten Spiegels berechnet sich nach [42]

$$w_1 = \sqrt{\frac{d\lambda}{\pi}} \left[ \frac{g_2}{g_1(1 - g_1g_2)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2.28)$$

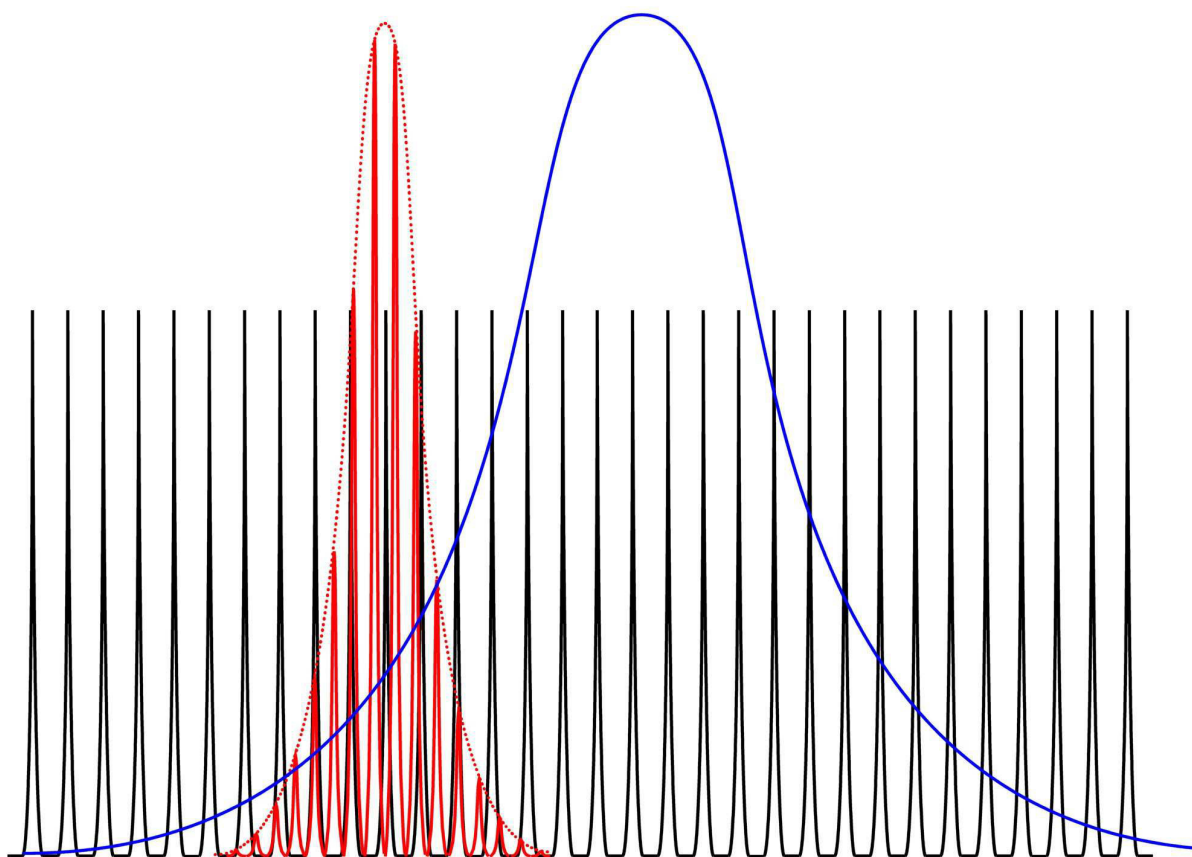
wobei wieder die oben eingeführten g-Faktoren verwendet werden. Zur Berechnung von  $w_2$  sind die Indizes in der Gleichung entsprechend umzubenennen. Der Radius ist definiert als der Abstand, in dem die Intensität des Strahls auf  $1/e^2$  abfällt, die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts hat offenbar auch einen Einfluss. In einem CRDS-Experiment ist der verwendete Wellenlängenbereich jedoch so klein, dass sich innerhalb einer Messung keine nennenswerten Unterschiede ergeben. Die Strahltaille  $w_0$  wird berechnet mit:

$$w_0 = \sqrt{\frac{d\lambda}{\pi}} \left[ \frac{g_1 g_2 (1 - g_1 g_2)}{(g_1 + g_2 - 2g_1 g_2)^2} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2.29)$$

Die Position der Strahltaille befindet sich bei symmetrischen Resonatoren in der Mitte der optischen Achse, wie in Abb. 7 dargestellt. Bei unsymmetrischen Resonatoren ist sie in Richtung des Spiegels mit dem kleineren Krümmungsradius verschoben.

#### 2.3.2.4 Bandbreite der Kavität und des Lasers

Wie bereits in Abschnitt 2.3.2.2 beschrieben, hat ein optischer Resonator frequenzselektive Eigenschaften, ist also ein optisches Filter mit sehr vielen, sehr schmalen Linien. Bei einer Verwendung für Cavity Ring-Down-Experimente ist deshalb darauf zu achten, dass das Transmissionspektrum der Kavität hinreichend „dicht“ ist, d.h. genügend Transmissionslinien im Bereich eines Absorptionscharakteristikums liegen, um es aufzulösen, so wie in Abb. 8 skizziert. Um dies sicherzustellen, muss der Abstand zwischen den Spiegeln genügend groß sein, wie anhand der Gln. 2.25 und 2.26 zu sehen ist. Ein großer Abstand erzeugt eng beieinander liegende Kavitätsmoden. Weiterhin können, die Transversalmoden mitverwendet werden [44].



**Abb. 8** Schematische Verhältnisse der Überlappung zwischen Kavitäts- und Lasermode (schwarz/rot) und einem Absorptionscharakteristikum (blau).

Für eine Messung müssen die Resonatormoden auch tatsächlich angeregt, also Licht entsprechender Wellenlänge eingestrahlt werden. Dabei muss ein weiterer Effekt beachtet werden. In den hier durchgeführten Experimenten wurden mit optischen Gittern durchstimmbare Farbstofflaser verwendet. Laser beinhalten gleichfalls einen optischen Resonator, daher emittieren diese ein kammartiges Frequenzspektrum, analog den Resonatormoden einer Kavität. Das Emissionsspektrum des Lasers und die Kavitätsmoden müssen für ein funktionierendes Experiment überlappen. Dies ist bei den verwendeten Kavitäten unproblematisch, wie im Folgenden dargelegt wird.

Es wurden zwei Typen von Kavitäten verwendet, symmetrische und unsymmetrische konzentrische Resonatoren, also solche aus Spiegeln gleichen Durchmessers und Krümmung und aus Spiegeln mit unterschiedlichem Durchmesser und Krümmung. Für einen asymmetrischen Resonator lässt sich jedoch ein äquivalenter symmetrischer Resonator finden. Alle Argumentationen gelten also entsprechend [43].

Die verwendeten Kavitäten besaßen Längen von 19-25 cm, was einem Longitudinalmodenabstand von 790-600 MHz entspricht. Die Transversalmoden liegen in

dem Fall entsprechend Gl. 2.25 noch näher beieinander. Die Emission von Farbstofflasern hat typischerweise Bandbreiten von 5-10 GHz und überspannt damit viele Moden des lasereigenen Resonators. Entsprechend dieser Verhältnisse sollte eine hinreichende Überlappung von FSR der Kavität und dem Laserspektrum also gegeben sein. Dies ist durch die erfolgreich durchgeführten Messungen bestätigt.

### 2.3.2.5 Interferenzeffekte

Aufgrund der in 2.3.2.4 beschriebenen Eigenschaften zeigen sich in der Abklingkurve und im CRDS-Spektrum Effekte, die auf Interferenz zwischen dem Anregungslicht und dem Modenspektrum der Kavität bzw. zwischen den verschiedenen Kavitätsmoden beruhen [44],[46],[47].

Auf den Abklingkurven sind aufgrund der Modenstruktur Schwebungseffekte zu beobachten. Da in der Kavität u.U. sehr viele Moden angeregt sind, welche sich in ihrer Frequenz nur gering unterscheiden, kommt es zwischen diesen nach Austritt aus der Kavität zu Interferenz, was sich bei einer Messung als hochfrequente sinusförmige Modulation auf der eigentlichen Abklingkurve zeigt.

Ein weiteres Interferenzphänomen zeigt sich nicht direkt auf dem Messsignal (der Abklingkurve), sondern erst in dessen Auswertung, also dem Abklingzeitspektrum. Auch dort finden sich häufig Grundlinien mit periodischen Strukturen, die im einfachsten Fall sinusförmig sind. Der Grund ist in der Überlappung der Kavitätsmoden und dem Spektrum des eingestrahlten Lichts zu suchen, welches ebenfalls eine Modenstruktur hat. Damit ist in diesem Fall nicht das Licht direkt am Austritt aus dem Laser gemeint, sondern das Licht, welches die optischen Elemente auf dem Weg bis zum Eintritt in die Kavität passiert hat. Auf diesem Weg befinden sich insbesondere Kammerfenster und die Spiegelsubstrate, welche jeweils Etalons (von einigen mm Dicke und mit schwach reflektierenden Oberflächen) darstellen. Diese filtern das Spektrum des Laserlichts entsprechend. Das Anregungslicht erhält also auch ein Modenspektrum, welches sich von dem der Kavität unterscheidet, also eine andere Halbwertsbreite und Wellenlänge hat. Beim Durchstimmen der Laserwellenlänge ist der Überlappingsgrad zwischen Anregungslicht und Kavitätsmoden also je nach Zentralwellenlänge verschieden. Die „Zinken“ der „Modenkämme“ von Kavität und Anregungslicht stimmen also an verschiedenen Stellen des Spektrums unterschiedlich gut

überein. Die Abklingkurven bestehen folglich nicht aus einem einzelnen monoexponentiellen Abfall sondern aus einer Summe von unabhängigen Abklingkurven:

$$\begin{aligned}
 I(t) &= I_{01} \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_1}\right] + I_{02} \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] + I_{03} \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_3}\right] + \dots \\
 &= \sum_j I_{0j} \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_j}\right]
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Diese lassen sich in der Regel nicht voneinander trennen. Da sich die Abklingzeiten  $\tau_j$  der einzelnen Moden jedoch nur in geringem Maße unterscheiden, lässt sich als Näherung eine monoexponentielle Abnahme annehmen.

Bei exakter Betrachtung gibt es jedoch einen Einfluss der einzelnen Abklingkomponenten. Treten in der Summe in Gl. 2.30 viele Komponenten mit vergleichsweise großer Abklingzeit  $\tau_j$  auf, so wird unter der Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls ein etwas höherer Wert gefunden, im umgekehrten Fall ein etwas niedrigerer Wert.

Da sich die Modenstruktur von Kavität und Laser periodisch wiederholen, kommt es im Spektrum in gleichmäßigen Abständen zu leicht erhöhten und leicht erniedrigten Abklingzeiten, d.h. einer periodischen Struktur – aufgrund der physikalischen Ursache auch „Etaloning“ genannt.

### 2.3.3 Auswertung eines Cavity Ring-Down Spektrums

Die Messung eines Cavity Ring-Down Spektrums besteht prinzipiell aus drei Teilen: Der Aufnahme der Abklingkurven für alle gewünschten Wellenlängen, der Bestimmung der jeweiligen Abklingkonstanten  $\tau(\lambda)$  und der Umrechnung von Abklingzeiten in Absorptionswerte [42],[46],[47]. Die Schritte können je nach Apparatur simultan oder separat erfolgen. In dieser Arbeit wurde der letzte Schritt meist nachträglich durchgeführt. Die praktische Durchführung des Experiments und die Datenaufnahme werden in Abschnitt 3.2 beschrieben. Auch gibt es verschiedene mathematische Algorithmen für die Bestimmung von  $\tau$ . Grundlagen für die Auswertung sind die bereits genannten Gleichungen

$$I(t) = I_0 \cdot \exp[-\sigma N c t] \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] = I_0 \cdot \exp\left[-\frac{1}{\tau'}\right] \tag{2.20}$$

Und ihre logarithmierte und gekürzte Form

$$\frac{1}{\tau} + \sigma N c = \frac{1}{\tau'} \quad (2.21)$$

Die gemessenen Abklingkurven gehorchen im Idealfall Gl. 2.20. Entweder werden diese direkt nicht-linear angefitet oder zunächst logarithmiert, was entsprechend Gl. 2.21 eine Gerade ergibt, die dann mittels linearer Regression angefitet wird. In beiden Fällen werden als Ergebnis Werte für  $\tau'$  erhalten. Trägt man  $\tau'$  gegen die entsprechende Wellenlänge auf, wird ein Abklingzeitspektrum (z.B. Abb. 34) erhalten. Dieses ist der Gestalt nach bereits ein Absorptionsspektrum, die Abklingzeitskala muss allerdings noch in eine Absorptionsskala überführt werden. Dafür wird zunächst Gl. 2.21 umgestellt:

$$\frac{\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}}{c} = \sigma N = \alpha \quad (2.31)$$

Zur Bestimmung der Absorption  $\alpha$  ist demnach die Kenntnis von  $\tau$  notwendig. Diese ist theoretisch auf zwei Wegen erhältlich:

Aus Gl. 2.20 ergibt sich, dass im Spektrum an Stellen ohne Absorption  $\tau' = \tau$  gilt. Die Grundlinie im Spektrum entspricht also  $\tau$ . Da bei CRDS im Gegensatz zu gewöhnlichen Absorptionsspektren keine Grundlinienfluktuation aufgrund von Schwankungen in der Intensität der Lichtquelle auftreten, entspricht die Grundlinie also dem tatsächlichen absorptionsfreien Zustand. Aus diesem Grund kann bei einer Auftragung  $1/\tau'$  direkt innerhalb des Spektrums der Wert der Grundlinie abgezogen werden, was der Operation  $1/\tau' - 1/\tau$  entspricht [46].

Ein anderer, unter idealen Messbedingungen besserer Weg ist die Aufnahme eines Referenzspektrums an einer mit Prozessgas gefüllten Kammer. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieser Weg nicht zu verwertbaren Ergebnissen führt, da sich der Untergrund bei brennendem Plasma zu stark von dem ohne Plasma unterscheidet. Eine Aufnahme an einem Plasma in Betrieb zeigt durch Eigenleuchten und durch Erzeugung von Schmutzpartikeln oder sonstigen Streuzentren einen anderen Hintergrund.

Zu guter Letzt werden die um die Grundlinie korrigierten Werte noch durch die Lichtgeschwindigkeit  $c$  geteilt und man erhält Absorptionswerte in  $m^{-1}$  bzw.  $cm^{-1}$ .

### 2.3.3.1 Anpassungsmethoden

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, kann die Bestimmung der Abklingkonstante einer gegebenen Abklingkurve durch lineare und nicht-lineare Anpassung erfolgen. Beide Methoden liefern bei richtiger Anwendung gute Ergebnisse.

Als robuste, zuverlässige und einfach verfügbare Methode hat sich ein nichtlinearer Fit nach Levenberg-Marquard (LM) etabliert [47], allerdings ist diese Methode vergleichsweise langsam. Es wird bei ihr entsprechend der für CRDS-Experimente geltenden Gl. 2.20 eine Exponentialfunktion der Form

$$y = A \cdot \exp\left[-\frac{(t-t_0)}{\tau}\right] \quad (2.32)$$

an die Messdaten angepasst. Die logarithmierte Form ergibt eine Geradengleichung

$$\ln y = A - \frac{t-t_0}{\tau} \quad (2.33)$$

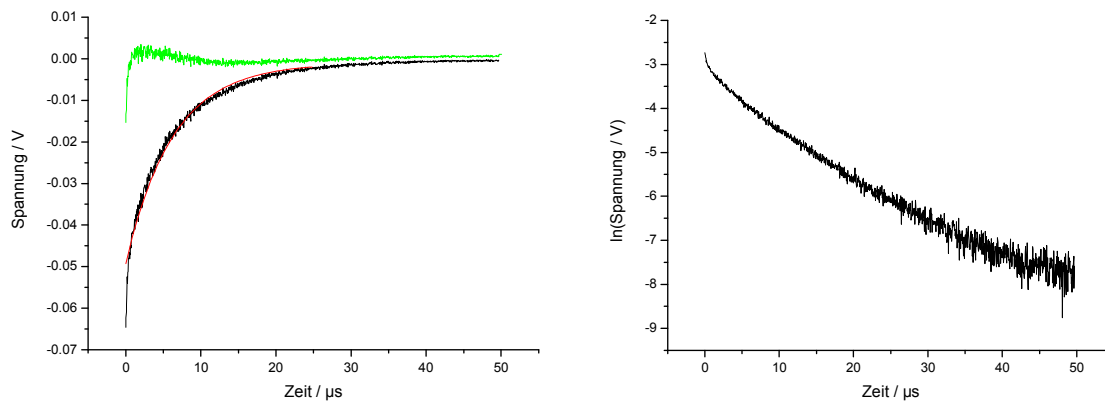
welche eine lineare Anpassung ermöglicht. Dieser ist sehr schnell, dafür müssen jedoch die experimentellen Gegebenheiten genau berücksichtigt werden, wie im Folgenden erläutert.

Abb. 9a zeigt ein typisches Mittel über fünf Abklingkurven unter gleichen Bedingungen. Am Anfang des Ereignisses ist ein deutliches Überspringen und Einschwingverhalten zu beobachten, bevor die Kurve exponentiell abfällt [42]. Dies ist breitbandigem Licht aus dem Laser (verstärkte Spontanemission, ASE) und Streulicht zuzuschreiben, welche am Anfang des Ereignisses auftreten und ein anderes, schnelleres Zeitverhalten zeigen als das schmalbandige Laserlicht, welches eine lange Abklingkurve zeigt. Streulicht ist naturgemäß sehr kurzlebig, da es ungerichtet an verschiedensten Oberflächen reflektiert und absorbiert wird. ASE tritt bei Lasern allgemein auf, da nicht die gesamte im Lasermedium vorhandene Energie in Laserlicht umgesetzt wird. Dieses Licht erhält durch den Resonator des Lasers auch eine gewisse Ausrichtung und wird mit in die Messkavität eingestrahlt. Für CRDS verwendete Spiegel sind aber ihrem Zweck entsprechend nur für einen schmalen Wellenlängenbereich besonders hoch reflektierend konstruiert (Abschnitt 6.4), was gleichzeitig dazu führt, dass die Reflektivität außerhalb dieses Bereichs schnell absinkt.



Fluoreszenzlicht mit Wellenlängen weit entfernt vom Reflektivitätsmaximum verlässt die Kavität also wesentlich schneller.

Dieses Verhalten ist noch besser sichtbar, wenn man versucht, wie in Abb. 9a gezeigt die Kurve direkt anzufitten, oder wenn man eine logarithmische Darstellung der Abklingkurve wählt, wie in Abb. 9b zu sehen.



**Abb. 9** a) Direkter nichtlineare Anpassung an ein Mittel über 5 Abklingkurven und Residuen b) Logarithmierte Form der gleichen Daten.

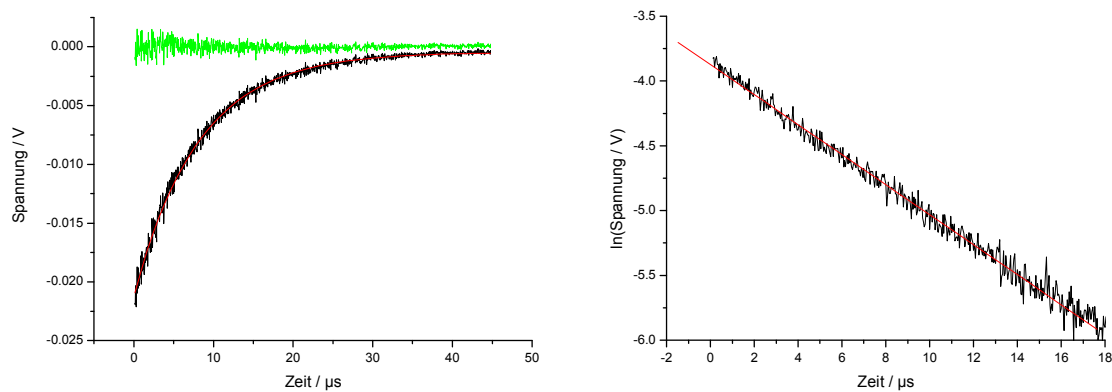
Die angepasste Funktion in Abb. 9a verläuft, wie es am eingezeichneten Residuum zu erkennen ist, zunächst zu flach und danach zu steil, um die Abklingkurve korrekt wiederzugeben. Die schnell abklingende Komponente ist im Modell nicht vorgesehen und verfälscht daher das Ergebnis.

In der logarithmierten Form ist zu erkennen, dass sich keine Gerade ergibt, sondern eine leicht durchgebogene Kurve. Dieses Aussehen ist nicht nur dem anfänglichen Überspringen zuzuschreiben, sondern auch einem schwachen Untergrund, welcher in Abb. 9a nicht zu sehen ist. Dieser macht sich in der logarithmierten Darstellung bei großen Zeiten als leichte Aufwärtskrümmung bemerkbar.

Beim Anfitten der gemessenen Kurven sind diese Effekte zu berücksichtigen. Der anfängliche Überschwinger kann entfernt werden, indem man für den Zeitpunkt  $t_0$  in Gl. 2.34 etwas spätere Zeiten wählt. Danach ist eine nicht-lineare Anpassung problemlos möglich. Diese kann, wie im abgebildeten Fall notwendig, auch einen vorhandenen Hintergrund  $y_0$  einbeziehen. Die anzupassende Gleichung ist dann eine leicht modifizierte Form von Gl. 2.34:

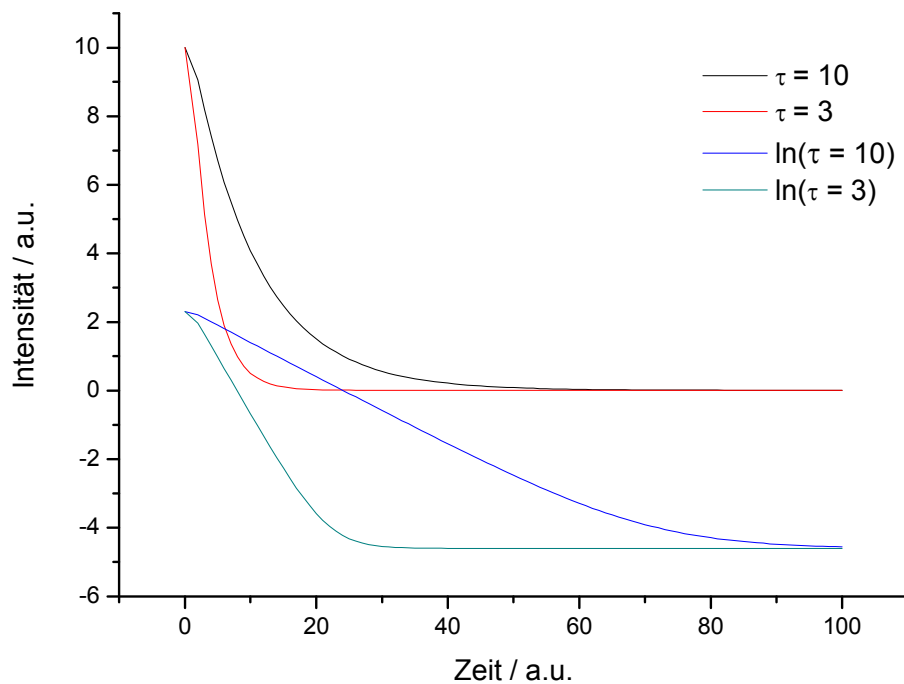
$$y = y_0 + A \cdot \exp \left[ -\frac{(t - t_0)}{\tau} \right] \quad (2.34)$$

Bei einer linearen Anpassung an die logarithmierte Form ist die Berücksichtigung eines Hintergrunds nicht ohne Weiteres möglich. Indem hier auch der hintere Teil der Kurve abgeschnitten wird, erhält man ein näherungsweise lineares Teilstück, welches sich gut anpassen lässt. Das Ergebnis der beiden Fitprozeduren, jeweils durchgeführt mit Origin Version 7.5, ist in Abb. 10 dargestellt.



**Abb. 10:** a) Nicht-lineare Anpassung an monoexponentiellen Teil der Abklingkurve b) Linearere Regression an logarithmierter Form der gleichen Daten.

Die nicht-lineare Anpassung gibt als Ergebnis  $8,08 \mu\text{s}$  aus. Aus der linearen Regression an der gekürzten Abklingkurve resultiert ein Ergebnis von  $8,64 \mu\text{s}$ , die Differenz der Werte beträgt etwa 10%. Auch hier ist die Anpassung gut. Der im Vergleich mit der nicht-linearen Anpassungsprozedur leicht höhere Wert erklärt sich durch die letztlich nicht völlig entfernbare Krümmung der logarithmierten Abklingkurve. Dies führt dazu, dass die Ausgleichsgerade etwas flacher verläuft, da späte Messwerte einen höheren Betrag haben, als es in einer vollständig linearen Kurve der Fall wäre.



**Abb. 11** Simulierte Daten mit  $\tau$  von 10 bzw. 3 und einem Hintergrund  $y_0$  von 0,01.

Mit simulierten Daten ist die Situation noch einmal schematisch in Abb. 11 gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung sind zwei Abklingkurven mit stark unterschiedlichen Zeitkonstanten und einem kleinen Hintergrund dargestellt (entsprechend  $y_0 = 0,01$ ), im unteren jeweils die logarithmische Darstellung. Die logarithmischen Kurven zeigen in beiden Fällen einen nahezu linearen Bereich, deren Positionen auf der Zeitachse sind jedoch weit voneinander entfernt und unterschiedlich lang.

Bei der automatisierten linearen Anpassung muss daher darauf geachtet werden, dass die Unterschiede der Zeitkonstanten über den Messbereich nicht zu groß sind, damit der lineare Bereich der Kurve stets im gleichen Zeitintervall verbleibt. Im gezeigten Beispiel würde die Kurve für  $\tau = 10$  etwa zwischen 20 und 45 verwendet werden. Fällt die Zeitkonstante bis auf den Zustand der Kurve für  $\tau = 3$  ab, würde eine lineare Regression ein völlig falsches Resultat erzeugen.

Welcher der im Experiment ermittelten Werte kommt der Realität nun näher? Der durch nicht-lineare oder der durch lineare Anpassung gefundene? Diese Frage ist schwer zu beantworten, vermutlich der nichtlineare Fit, da er einen Hintergrund mitberücksichtigt. Bei Messungen an stabilen, langlebigen Substanzen können Kontrollmessungen an bekannten Proben durchgeführt werden. Dies ist hier wie erläutert nicht möglich. Die Differenz der

Ergebnisse ist für die Messungen jedoch auch unkritisch, da nicht der Wert eines einzelnen Messpunkts, sondern dessen Differenz zur Grundlinie von Bedeutung ist. Solange also für Messpunkt und Grundlinie die gleiche Abweichung vom wahren Wert besteht, ist die diese Frage vernachlässigbar.

Aus den Überlegungen ergibt sich allerdings, dass eine lineare Anpassungsprozedur nur bei geringer Absorption oder hintergrundfreien Messdaten anwendbar ist. Eine nicht-lineare Anpassung ist dagegen flexibler einzusetzen, aber auch wesentlich rechenaufwändiger, da es sich um ein iteratives Verfahren handelt. Lineare Modelle können dagegen analytisch an Messdaten angepasst werden, sind also sehr schnell.

In dieser Arbeit wurde der lineare Anpassungsalgorithmus (Anhang 6.1.1) für Test- und Übersichtsmessungen verwendet und bei den meisten Messungen an NH, da genauere Untersuchungen an NH mit PLIF durchgeführt werden sollen. Die vergleichsweise geringe Empfindlichkeit von CRDS bei NH-Messungen sorgt dabei auch für einen gleichbleibenden Linearbereich des logarithmierten Signals. Die NH<sub>2</sub>-Messungen, auf welchen hier das Hauptaugenmerk liegt, wurde mit einem nicht-linearen Anpassungsalgorithmus (Anhang 6.1.3) durchgeführt.

## 2.4 Planare Laserinduzierte Fluoreszenz

Als zweite Methode kommt in dieser Arbeit die Planare Laserinduzierte Fluoreszenz (PLIF) zum Einsatz, eine Variante der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Deshalb zunächst einige Grundlagen der LIF, bevor PLIF erläutert wird. Die laserspektroskopische Methode LIF wurde mit dem Aufkommen leistungsstarker, durchstimmbarer Laser entwickelt [43]. Sie ist immer noch eine der empfindlichsten Methoden zum Nachweis und zur spektroskopischen Untersuchung von kleinen Molekülen in der Gasphase. Planare Laserinduzierte Fluoreszenz ist eine Variante der klassischen LIF mit orts aufgelöster Detektion.

PLIF wurde in dieser Arbeit hauptsächlich zur Untersuchung des räumlichen und zeitlichen Verhaltens der  $\text{NH}$ -Dichte verwendet. Die Untersuchung von  $\text{NH}_2$  mit dieser Methode hat sich als nicht praktikabel erwiesen, wie noch gezeigt wird.

### 2.4.1 LIF

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz wird ein Teilchen optisch angeregt, also von einem energetisch niedriger liegenden Zustand  $m_0$  in einen energetisch höher liegenden Zustand  $m_1$  befördert. Bei diesem Vorgang wird vom Teilchen ein Photon mit der Frequenz  $\nu_1$  absorbiert, die der Energiedifferenz  $\Delta E = h \nu_1$  zwischen diesen beiden Zuständen entspricht. Das angeregte Teilchen kann nun relaxieren, d.h. die aufgenommene Energie wieder an die Umgebung abgeben. Dies kann auf verschiedenen Wegen geschehen; einer davon ist die Emission eines Photons passender Energie, die Fluoreszenz. Das emittierte Photon kann detektiert werden und dient als Nachweis für die zuvor stattgefundene Absorption.

Bei LIF wird zum Anregen ein schmalbandiger, gepulster Laser mit durchstimmbarer Wellenlänge verwendet. Der Laser wird durchgestimmt, und wenn die Laserwellenlänge einer Absorptionswellenlänge des zu untersuchenden Teilchens entspricht, findet Anregung und danach Fluoreszenz statt. Ist die Laserwellenlänge nicht resonant, so ist folglich auch keine Fluoreszenz zu detektieren. Trägt man die Laserwellenlänge gegen die detektierte Fluoreszenzintensität auf, entsteht quasi ein Absorptionsspektrum.

Bei Fluoreszenzmethoden handelt es sich um hintergrundfreie Methoden, denn im Idealfall erreichen nur Fluoreszenzphotonen den Detektor. Findet keine Fluoreszenz statt, ist das

Detektorsignal dann genau null. Selbst geringste Signalintensitäten genügen folglich als Nachweis für Fluoreszenz. Die ist ein Grund für die Empfindlichkeit der Methode. Andere Methoden, bei denen ein gegebenes, häufig großes Detektorsignal geändert wird, haben diesen Vorteil nicht.

Laserinduzierte Fluoreszenz hat neben der hohen Empfindlichkeit eine weitere wichtige Eigenschaft, sie kann für zeitaufgelöste Messungen verwendet werden. Durch die meist kurzen (5-100 ns) Laserpulse bekommt man ein Abbild des beobachteten Systems auf der gleichen Zeitskala.

Für eine Probe in der Gasphase ist die Fluoreszenzintensität  $I_{\text{Fl}}$  abhängig von mehreren Faktoren, woraus sich die Schwierigkeit ergibt, absolute Dichten mit LIF-Methoden zu bestimmen. Die wichtigsten Einflussfaktoren für eine Messung sind die eingestrahlte Intensität des Laserlichts  $I_{\text{L}}$  und die Dichte  $N$  der fluoreszierenden Teilchen

$$I_{\text{Fl}} \sim I_{\text{L}}, N \quad (2.35)$$

Es gibt also eine direkte Abhängigkeit des Messsignals von der Teilchendichte bei gleich bleibender Laserleistung.

Die für LIF wichtigen Eigenschaften der beobachteten Substanz selbst sind ihre Absorptionsquerschnitte bei den resonanten Wellenlängen  $\sigma(\lambda)$  und ihre natürliche Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{N}}$ . Sie sind ein Maß für die Anregungseffizienz einerseits ( $\sigma(\lambda)$ ) und die Menge an emittierten Fluoreszenzphotonen andererseits ( $\tau_{\text{N}}$ )

$$I_{\text{Fl}} \sim f(\tau, \sigma) \quad (2.36)$$

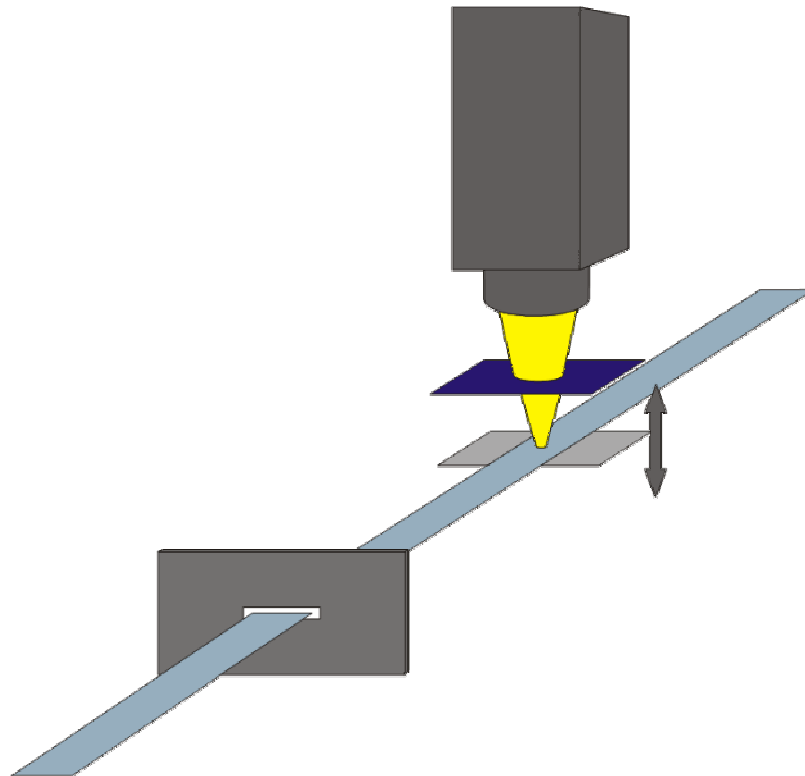
Druck  $p$  und Zusammensetzung einer Probe wirken sich durch Fluoreszenzlöschung verkürzend auf die Fluoreszenzlebensdauer der Teilchen aus, so dass sich eine effektive Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{Eff}}$  ergibt

$$\tau_{\text{Eff}} = f(\tau_{\text{N}}, p, n_i) \quad (2.37)$$

Diese Einflüsse sind z.T. nichtlinear und in ihrer Größe abhängig von den Stoffeigenschaften und Dichten  $n_i$  der beteiligten Substanzen. Dies erschwert es, den absoluten Zusammenhang zwischen  $I_{\text{Fl}}$  und der Dichte der analysierten Substanz zu bestimmen.

## 2.4.2 PLIF

In dieser Arbeit wurde eine Erweiterung von LIF verwendet: Die Planare Laserinduzierte Fluoreszenz [48],[49]. Mit ihr können auch alle Messungen durchgeführt werden, die das klassische LIF-Experiment ermöglicht. Es kommen jedoch noch einige hinzu. Das klassische LIF-Experiment verwendet einen Detektor mit nur einem Element, um das durch den Laser angeregte Probenvolumen zu beobachten. Man erhält im Messsignal also ein Maß für die Summe der Fluoreszenzphotonen, die aus dem Probenvolumen emittiert werden. Festzustellen von welchem Ort wieviel Fluoreszenzlicht ausgestrahlt wurde, ist nicht möglich, oder anders gesagt, eine räumliche oder zweidimensionale Struktur in der Fluoreszenz ist prinzipbedingt nicht auflösbar. Dies ist der Kernunterschied zu PLIF. Bei der PLIF wird ein Detektor mit vielen Elementen, also eine Kamera, verwendet und die Anregung erfolgt in einem flächigen Volumen, also in einem Volumen, dessen Breite und Länge ein Vielfaches seiner Höhe beträgt. Eine Prinzipskizze ist in Abb. 12 gegeben.



**Abb. 12** Prinzipskizze der Planaren Laserinduzierten Fluoreszenz (PLIF). Der flache Strahl läuft durch eine rechteckige Blende und passiert über der beweglich angebrachten MSE. Fluoreszenzlicht wird durch einen Filter auf die Kamera abgebildet.

Der Laserstrahl wird durch zylindrische Linsen mit langer Brennweite abgeflacht und auf die gewünschte Breite gebracht. Dies kann auch durch Teleskopaufbauten erreicht werden. Sollen nur kleine Flächen beobachtet werden, sind einzelne Zylinderlinsen aber einfacher zu handhaben. Die Divergenz des Laserstrahls ist dann innerhalb des Beobachtungsfensters vernachlässigbar klein. Nachteil bei der Verwendung eines reinen Einzellinsenaufbaus ist die weniger homogene Intensitätsverteilung in der Anregungsfläche.

Im Ergebnis wird eine flächige Anregung erhalten und in der Folge eine Fluoreszenz, die mit der Kamera aufgenommen und danach per Computer weiterverarbeitet werden kann. Ist in den Fluoreszenzbildern eine Struktur erkennbar, so kann dies zwei Gründe haben: An verschiedenen Orten herrschen verschiedene Dichten an Fluorophoren oder die Anregungsintensität ist unterschiedlich. Letzteres kann durch Kalibrieren des Systems ausgeglichen werden. Im Bild bleibt dann, soweit vorhanden, ein Abbild der Fluorophordichte.

Handelt es sich bei dem zu untersuchenden Gegenstand um ein dreidimensionales Objekt, kann dieses durch entsprechende Änderung der Strahlposition schichtweise angeregt werden. Man erhält dann einen Bilderstapel, aus dem sich ein dreidimensionales Bild der Fluorophordichte erzeugen lässt.



Zusammenfassend lässt sich sagen: Mit PLIF ist eine vierdimensionale Auflösung zu erreichen, also räumlich und zeitlich. Dies ist bei einem Plasma wie dem hier verwendeten RF-MSE-Plasma äußerst nützlich, denn es findet eine zeitlich stark veränderliche Anregung statt und die Struktur des Plasmas ist durch die Geometrie der MSE stark räumlich inhomogen. Man kann also erwarten, dass bei der Erzeugung von  $\text{NH}$ - und  $\text{NH}_2$ -Radikalen ebenfalls eine räumliche und zeitliche Veränderung stattfindet, die mit PLIF zu beobachten sein sollte.

Fluoreszenzmethoden, also auch LIF und PLIF, haben im Vergleich mit Absorptionsmethoden einige Vor- und Nachteile. Der erste und wichtigste Nachteil ist die Notwendigkeit, ein Teilchen zu untersuchen, das Fluoreszenz zeigt, außerdem muss die Fluoreszenz hinreichend stark sein. Dies ist z.B. in den hier gemachten Untersuchungen nur im Fall des  $\text{NH}$ -Radikals gegeben.  $\text{NH}_2$  zeigt zwar auch Fluoreszenz, diese ist unter den gewählten Bedingungen jedoch sehr schwach. Die Gründe hierfür sind weiter unten auch in der Erläuterung über die Spektroskopie der  $\text{NH}_x$ -Radikale erörtert. Optische Absorption hingegen findet bei allen Teilchen statt, wenn auch verschieden stark ausgeprägt. Ein weiteres Problem der Fluoreszenzspektroskopie ist die Bestimmung einer Teilchendichte aus einem gegebenen Fluoreszenzsignal. Prinzipbedingt handelt sich bei dem Signal zunächst um eine Messgröße ohne Referenz. In den Gln. 2.35-2.37 sind einige Einflussgrößen, die auf die Fluoreszenzintensität wirken, genannt. Leider sind die Werte dieser Einflussgrößen nicht alle bekannt. Das Signal enthält zudem noch weitere Einflussgrößen. Dazu gehören:

- Die Empfindlichkeit des Detektors für die einfallenden Photonen und die Größe des elektrischen Signals, das dadurch erzeugt wird.
- Der Anteil der Fluoreszenzphotonen, die überhaupt in Richtung des Detektors ausgestrahlt werden und auf den Detektor treffen. Häufig müssen sie dafür eine Detektionsoptik passieren, wobei Intensität verloren gehen kann. Auch können durch andere Substanzen in der Probe Absorption und Streuung stattfinden.

Um eine Messung der absoluten Dichte vorzunehmen, ist entweder eine komplizierte Rechnung nötig oder als bessere Lösung eine Referenzmessung, d.h. das System muss kalibriert werden. Gewöhnlich führt man dies durch Messungen an der untersuchten Substanz bei bekannten Dichten und Bedingungen wie Temperatur und sonstiger Zusammensetzung durch. Diese bewährte Methode ist hier nicht anwendbar. Die Radikale  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  sind – ihrem Namen entsprechend – hochreaktiv und folglich nicht lagerbar, sondern nur *in situ*

verfügbar. Mischungen zur Kalibrierung sind deshalb ebenso wenig herzustellen. Dies ist ein Grund, weshalb in dieser Arbeit die Kombination aus PLIF und CRDS verwendet wird. CRDS soll unter anderem zur Kalibrierung von PLIF-Daten dienen.

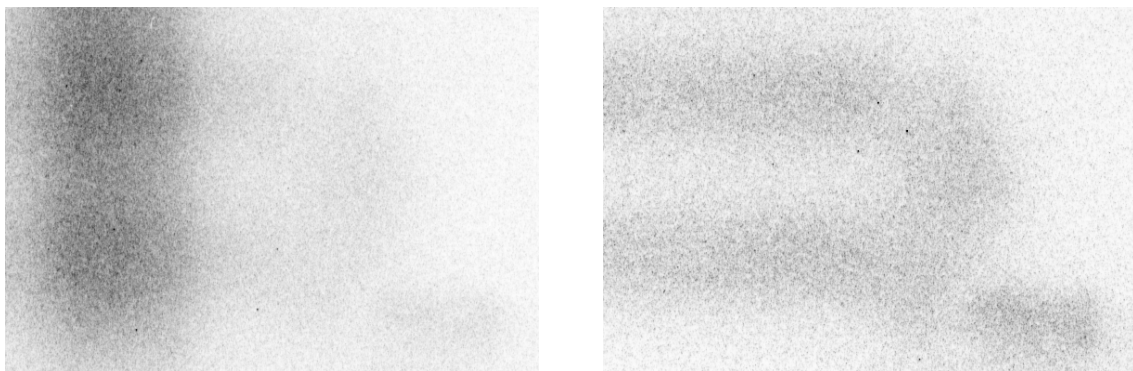
### 2.4.3 Auswertung von PLIF-Messdaten

In Abb. 13 ist eine Aufnahme aus einer PLIF-Messung zu sehen. Deutlich zu erkennen ist das Leuchten des Plasmas über einem Elektrodensatz. Das Plasma zeigt eine ähnliche Struktur wie die darunter liegende Elektrode.

Die PLIF-Bilder sind Darstellungen eines Datenarrays mit einer Größe von  $576 \times 384$  Zahlenwerten, die Zahlenwerte entsprechen der aufgenommenen Intensität eines Pixels.

Die Auswertung der PLIF-Bilder erfolgte mit einem selbstentwickelten Labviewprogramm. Die Rohdaten einer PLIF-Messung bestehen aus einer Reihe von Bildern. Mit der PLIF-Methode können neben Spektren auch räumliche und zeitliche Verläufe im Plasma untersucht werden. Je nach Untersuchung korreliert jedes Bild mit einer bestimmten Wellenlänge, einer bestimmten z-Position im Plasma oder einem Phasenwinkel der RF-Anregungsfrequenz.

Mit dem Labviewprogramm kann dann ein rechteckiger Bereich in den PLIF-Bildern gewählt werden, in dem die Pixelwerte aufsummiert werden. Die jeweilige Summe aus jedem Bild wird direkt in ein Liniendiagramm eingetragen und parallel in einer Datei zur Weiterverwendung gespeichert.



**Abb. 13** Zwei Aufnahmen einer PLIF-Messung, Falschfarbendarstellung (schwarz= hohe Intensität), mit (links) und ohne (rechts) Laserinduzierter Fluoreszenz

## 2.5 Spektroskopische Eigenschaften von NH und NH<sub>2</sub>

Die beiden Radikale, die Gegenstand dieser Arbeit sind, sind in ihren spektroskopischen Eigenschaften sehr unterschiedlich. NH ist ein zweiatomiges Radikal, was die spektroskopischen Eigenschaften in einem überschaubaren Rahmen hält. NH<sub>2</sub> ist dreiatomig und in seinen elektronischen Zuständen nimmt es unterschiedliche Geometrien an, von gewinkelt bis fast linear; es ist außerdem prominentestes Beispiel für den Renner-Teller Effekt [50].

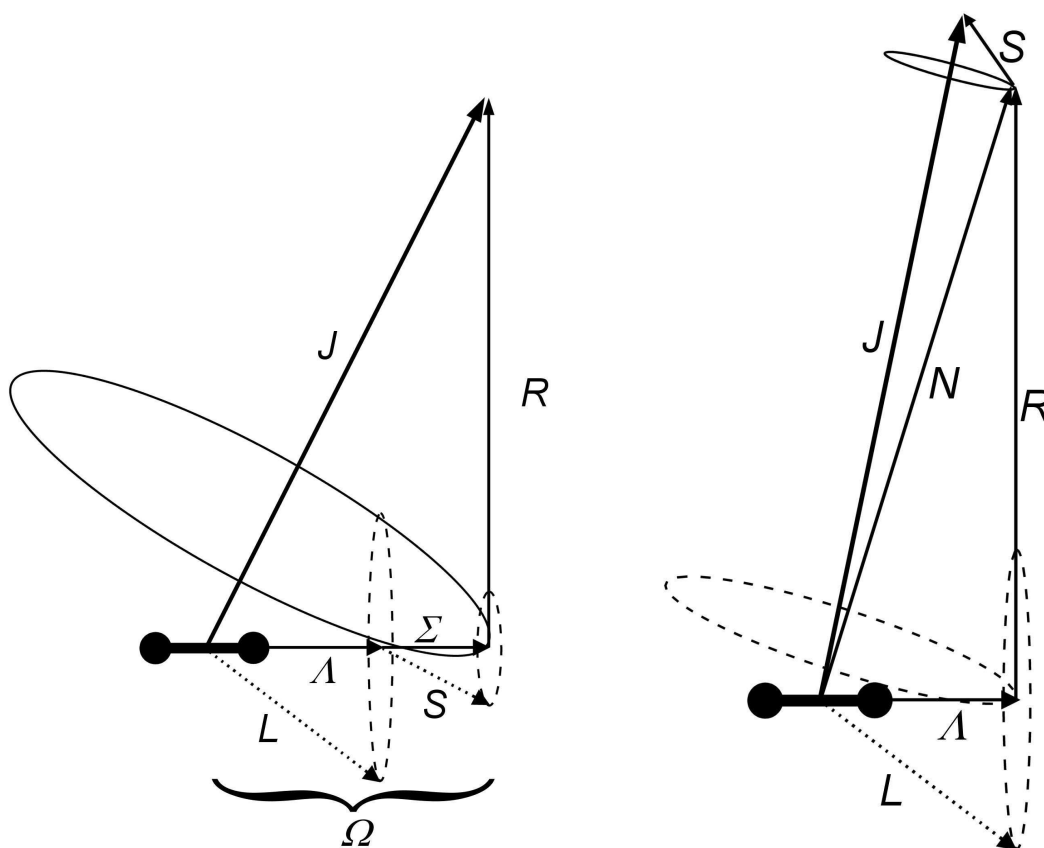
Die verwendeten spektroskopischen Methoden sind die Werkzeuge zur Dichtebestimmung der genannten Radikale NH und NH<sub>2</sub> im Mikroplasma. Für die erfolgreiche Anwendung sind neben Kenntnissen über die Struktur der Spektren die dazugehörigen Absorptionskoeffizienten und die Besetzungsverteilung der Quantenzustände notwendig. Die Besetzungsverteilung lässt sich spektroskopisch mit Hilfe eines Boltzmann-Plots bestimmen. Die Bestimmung von Absorptionskoeffizienten ist für die reaktiven und daher kurzlebigen Radikale schwierig, da eine Kalibriermessung an einer definierten Probe naturgemäß nicht möglich ist. Es ist aber möglich, aus anderen Moleküleigenschaften Absorptionsquerschnitte zu berechnen, wie von van den Oever et al. [51] gezeigt. Die dort gemachten Berechnungen wurden analog durchgeführt, um die passenden Absorptionsquerschnitte für die hier verwendeten Absorptionslinien zu erhalten. Die detaillierte Berechnung befindet sich im Anhang 6.3.

### 2.5.1 Das NH-Radikal

Das NH-Radikal wird seit langem spektroskopisch untersucht, entsprechend gut bekannt sind die spektroskopischen Eigenschaften, vor allem die der unteren elektronischen Zustände. Die folgenden Grundlagen basieren zum größten Teil auf der Arbeit von Brazier [52] und dem Buch von Herzberg [1].

Der Grundzustand X des NH Radikals ist ein  $^3\Sigma^-$  Zustand, der in den Experimenten angeregte Zustand ist der Zustand A  $^3\Pi_i$ . Dazwischen liegen noch die Zustände a  $^1\Delta$  und b  $^1\Sigma^+$ , welche hier keine Rolle spielen.

Der Zustand X wird dem Hundschen Kopplungsfall (b) zugeordnet. Der Zustand A geht mit steigender Molekülrotation vom Hundschen Kopplungsfall (a) ebenfalls in den Fall (b) über. Die in Abb. 14 illustrierten Kopplungsfälle dienen dazu, Wechselwirkungen zwischen den Drehimpulskomponenten, die in einem zweiatomigen Molekül auftreten, zu kategorisieren. Dies hat Folgen für die zwischen den Zuständen erlaubten Übergänge, also für die Auswahlregeln, und die Intensität der Banden.



**Abb. 14** Hundsche Kopplungsfälle (a, links) und (b, rechts) [53],[54].

Die auftretenden Drehimpulskomponenten sind: Die Molekülrotation  $R$ , die Projektion  $\Lambda$  des Elektronenbahndrehimpulses  $L$  auf die Kernverbindungsachse, der Elektronenspin  $S$  und dessen Projektion auf die Kernverbindungsachse  $\Sigma$ .

Im Hundschen Fall (a) ist der Elektronenspin  $S$  stark an die Molekülachse gekoppelt. Der Grund ist das durch den Elektronenbahndrehimpuls  $L$  erzeugte Magnetfeld. Man kombiniert deshalb die Vektoren  $\Lambda$  und  $\Sigma$  zu einem neuen Vektor  $\Omega$ , welcher folglich ebenfalls in der Kernverbindungsachse liegt. Hieraus ergibt sich auch, dass ein  $\Sigma$  Zustand nicht dem Fall (a)

entsprechen kann, da dort  $\Lambda = 0$  ist. Als letztes kommt die Molekülrotation  $R$  hinzu, die mit  $\Omega$  zum Gesamtdrehimpuls  $J$  gekoppelt wird.

Für einen gegebenen elektronischen Zustand erhält man zunächst für  $\Omega$  die Werte

$$\Omega = (\Lambda + S), (\Lambda + S - 1), \dots, |\Lambda + S| \quad (2.38)$$

Dazu kommt dann die Molekülrotation  $R$  und es resultiert der Gesamtdrehimpuls  $J$

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.39)$$

Im Hundschen Fall (b) ist die Kopplung von  $S$  an die Molekülachse schwach, bzw. die Kopplung an die Rotation  $R$  ist im Vergleich dazu wesentlich stärker. Der Grund kann ein Elektronenbahndrehimpuls  $L$  von null sein oder ein stärkeres Magnetfeld in Richtung von  $R$ . Letzteres kann durch die größer werdende Molekülrotation entstehen. Bei größer werdendem  $R$  findet deshalb häufig ein Übergang vom Fall (a) zum Fall (b) statt.

Im Fall (b) wird zunächst die Molekülrotation  $R$  und  $\Lambda$  zu einem neuen Vektor  $N$ . An diesen Vektor  $N$  wird dann der Drehimpulsvektor des Elektronenspins  $S$  zum Gesamtdrehimpuls  $J$  gekoppelt. In einem gegebenen elektronischen Zustand kann  $N$  alle ganzzahligen Werte

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.40)$$

annehmen. Im  $X \Sigma$  Zustand von NH ist der kleinste Wert also null, im  $A \Pi$  Zustand ist er eins. Die Quantenzahl  $J$  der Rotationsniveaus erhält man dann, indem man  $S$  hinzunimmt. Nach den Regeln der Vektoraddition ergibt sich:

$$J = (N + S), (N + S - 1), \dots, |N - S| \quad (2.41)$$

Für den  $X \ ^3\Sigma^-$  Grundzustand, der dem Fall (b) entspricht, erhält man mit der folgenden Rechnung die möglichen  $J$  für die Rotationsniveaus:

Da  $\Lambda = 0$  ist, folgt  $N = R = 0, 1, 2, \dots$ . Ohne den Spin zu berücksichtigen, erhält man zunächst eine einfache Progression von Rotationsniveaus. Nimmt man den Spin  $S = 1$  hinzu, so werden für jedes  $N$  drei resultierende  $J$  nämlich

$$\begin{aligned}
J_1 &= N + S = N + 1 \\
J_2 &= N + S - 1 = N + 1 - 1 \\
J_3 &= |N - S| = N - 1
\end{aligned}
\tag{2.42}$$

Erhalten, also jeweils ein Spin-Triplett, außer für das unterste Rotationsniveau. Durch die Molekülrotation ist die Entartung des Triplets aufgehoben, es ergeben sich also kleine Unterschiede in der Energie der  $J$  mit gleichem  $N$ . Ohne die energetische Reihenfolge zu berücksichtigen, erhält man die Niveaus:

$$\begin{array}{cccc}
N = 0 & 1 & 2 & 3... \\
J = 1- & 0+, 1+, 2+ & 1-, 2-, 3- & 2+, 3+, 4+...
\end{array}
\tag{2.43}$$

Die einzelnen Triplettkomponenten eines Wertes  $N$  werden mit  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  bezeichnet. Die Nummerierung ergibt sich aus den für die Berechnung der jeweiligen rotatorischen Termenergie verwendeten Gleichungen, diese sind durchnummeriert [53] und entsprechen nicht nach der energetischen Reihenfolge.

Als ein letztes spektroskopisches Merkmal bleibt noch die Symmetrie der Wellenfunktion der einzelnen Rotationsniveaus bezüglich einer Spiegelung an der Kernverbindungsachse. Dies wird mit „+“ für symmetrisch bzw. „-“ für antisymmetrisch gekennzeichnet.

Im  $^3\Sigma^-$  Zustand sind die Niveaus mit  $N = 0$  und geradzahligem  $N$  antisymmetrisch, diejenigen mit ungeradzahligem  $N$  symmetrisch.

Für den A  $^3\Pi_i$  Zustand ist es etwas komplizierter, da hier ein Übergang von Fall (a) zu Fall (b) bei hohen  $J$  stattfindet. Für die Benennung der Rotationsniveaus ist dies unerheblich. Die Intensitätsverteilung zwischen den Rotationszweigen ändert sich jedoch durch diesen Übergang, da eine zusätzliche Auswahlregel zu greifen beginnt (siehe unten). Rechnet man auch hier die  $J$  entsprechend Fall (b) aus, so wird analog vorgegangen. In diesem Fall ist  $\Lambda = 1$ , also  $N = \Lambda + R = 1, 2, 3, \dots$ . Der Spin ist wieder  $S = 1$  und entsprechend Gl. 2.41 findet man für die  $N$  und  $J$ :

$$\begin{array}{cccc}
N = & 1 & 2 & 3... \\
J = & 0, 1, 2 & 1, 2, 3 & 2, 3, 4...
\end{array}
\tag{2.44}$$

Auch in diesem Fall werden die einzelnen Triplettkomponenten eines  $N$  Wertes mit  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  bezeichnet. Die energetische Aufspaltung der Komponenten ist im Fall des  $^3\Pi$  Zustands wesentlich größer als im  $^3\Sigma^-$  Zustand.

Der  $^3\Pi$  Zustand zeigt noch einen weiteren Effekt, das Lambda-Doubling. Durch Wechselwirkung von Molekülrotation  $R$  und Elektronenbahndrehimpuls  $L$  spalten die Rotationsniveaus in zwei energetisch leicht unterschiedliche Niveaus  $J_c$  und  $J_d$  auf. Die Energieunterschiede steigen mit wachsendem  $J$ , bleiben aber sehr klein. Man erhält also noch einmal eine Verdopplung der Anzahl an Energieniveaus. Wieder ohne Berücksichtigung der energetischen Reihenfolge der Niveaus ergibt sich:

$$\begin{array}{lll} N = & 1 & 2 & 3... \\ J = & 0_c, 0_d, 1_c, 1_d, 2_c, 2_d & 1_c, 1_d, 2_c, 2_d, 3_c, 3_d & 2_c, 2_d, 3_c, 3_d, 4_c, 4_d... \end{array} \quad (2.45)$$

Durch das Lambda-Doubling erhält man im Spektrum zwei sehr dicht beieinander liegende Linien, in der Regel so eng, dass diese spektroskopisch nicht aufgelöst werden können. Dies zeigt sich in bei einer Messung in einem verbreiterten Signal.

### 2.5.1.1 Auswahlregeln

Für die elektronischen Übergänge zwischen den beschriebenen Zuständen gelten die folgenden Auswahlregeln bei der Einphotonenanregung und einem elektrischen Übergangsdipolmoment [53]

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{aber} \quad J = 0 \nleftrightarrow J = 0 \quad (2.46)$$

man findet also  $P$ ,  $Q$  und  $R$ -Zweige. Die Regel

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (2.47)$$

bedeutet, dass ein Übergang wie z.B. der hier behandelte  $\Pi$ - $\Sigma$  Übergang erlaubt, während ein  $\Delta$ - $\Sigma$  Übergang nicht erlaubt ist. Die Regel

$$\Delta S = 0 \quad (2.48)$$

das Interkombinationsverbot bzw. die Spinnerhaltung, gilt natürlich auch in diesem Fall. Die Symmetrierauswahlregeln besagen, dass Übergänge mit dem Wechsel

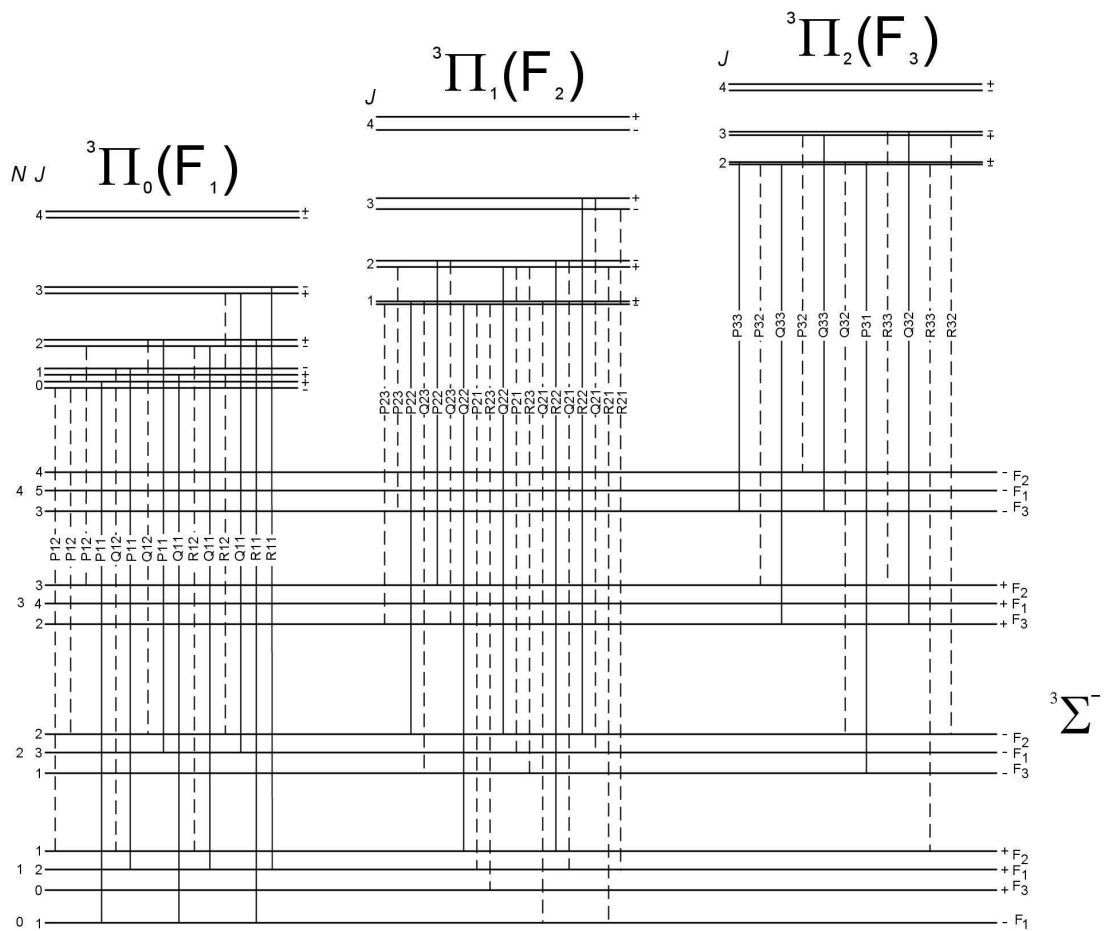
$$+ \leftrightarrow - \quad \text{und} \quad - \leftrightarrow + \quad (2.49)$$

erlaubt und

$$+ \nleftrightarrow + \quad \text{und} \quad - \nleftrightarrow - \quad (2.50)$$

verboten sind. Wenn beide Zustände dem Fall (b) entsprechen, was näherungsweise gilt, wenn die Übergänge bei großen  $J$  stattfinden, greift die Regel

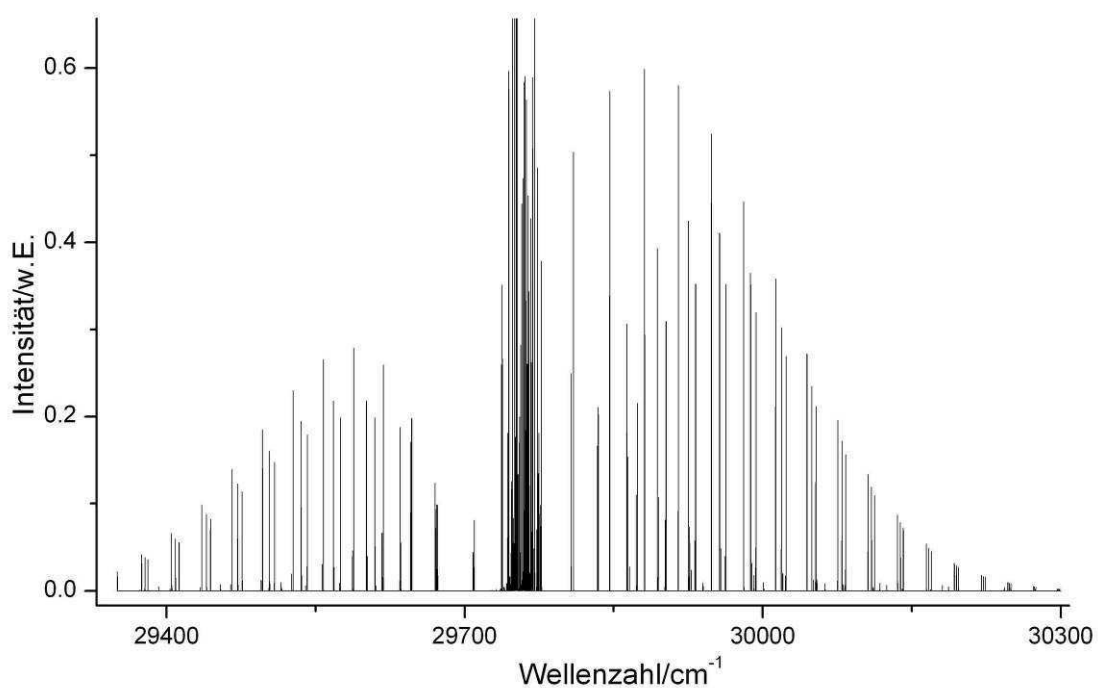
$$\Delta N = 0, \pm 1 \quad (2.51)$$



**Abb. 15:** Übersicht über 18 der 27 möglichen Übergänge im NH entsprechend [53].



Aus diesen Regeln ergeben sich 27 Zweige. In Abb. 15 sind davon die 18 starken und mittelstarken dargestellt, die 9 schwachen spielen im weiteren Verlauf keine Rolle und sind nicht aufgeführt. Da der  $^3\Pi$  Zustand sich mit steigendem  $J$  dem Fall (b) nähert, greift die Regel entsprechend Gl. 2.51, und in der Folge sind die Übergänge mit  $\Delta N \neq \Delta J$  schwach, außer bei den kleinen  $J$ . Praktisch bedeutet dies, dass die starken Linien von Übergängen herrühren, die aus Termen mit gleicher Nummer stammen, also  $F_1 \leftarrow F_1$ ,  $F_2 \leftarrow F_2$ , usw. In der Nomenklatur wird für die Termnummer ein tiefgestellter Index verwendet, z.B.  $R_{11}$ ,  $Q_{33}$ .



**Abb. 16** Simuliertes Spektrum des  $A \leftarrow X$   $v(0,0)$  von NH für eine Temperatur von 800K [55].

Ein mit Diatomic [55] simuliertes Spektrum des  $A \leftarrow X$   $v(0,0)$  Übergangs ist in Abb. 16 zu sehen. Man sieht deutlich den Bandenursprung um  $29770 \text{ cm}^{-1}$  und die davon ausgehenden Banden. In dieser Arbeit wurde das Spektrum hauptsächlich im Bereich von  $29800$  bis  $30000 \text{ cm}^{-1}$  betrachtet.

## 2.5.2 Das NH<sub>2</sub>-Radikal

Das NH<sub>2</sub>-Radikal wurde erst relativ spät spektroskopisch entdeckt [56]. Es wird aufgrund seiner komplexen Spektroskopie immer noch untersucht, z.B [50]. Der in dieser Arbeit verwendete Übergang liegt im Bereich von 596-598 nm und entstammt dem elektronischen  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$  Übergang. Dieser Übergang ist auch das prominenteste Beispiel für die Auswirkungen des Renner-Effekts (auch Renner-Teller-Effekt genannt) und für die Fermi-Resonanz auf das Spektrum eines Moleküls [57].

Das NH<sub>2</sub>-Radikal ist deshalb selbst unter den mehratomigen Teilchen eines der komplizierter zu beschreibenden. Dadurch, dass es sich beim NH<sub>2</sub> um ein nicht-lineares dreiatomiges Molekül handelt, besitzt es gegenüber dem zweiatomigen NH zusätzliche Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade.

Moleküle besitzen für jeden elektronischen (*el*) Zustand ein Potential, welches die Energie der Schwingungen (*vib*) und der Molekülrotationen (*rot*) bestimmt. Für zweiatomige Moleküle ergibt sich so für jeden elektronischen Zustand eine Progression von Schwingungsniveaus, welche wiederum eine Abfolge von Rotationsniveaus enthält. Für die Termenergie des Moleküls erhält man dann die Summe:

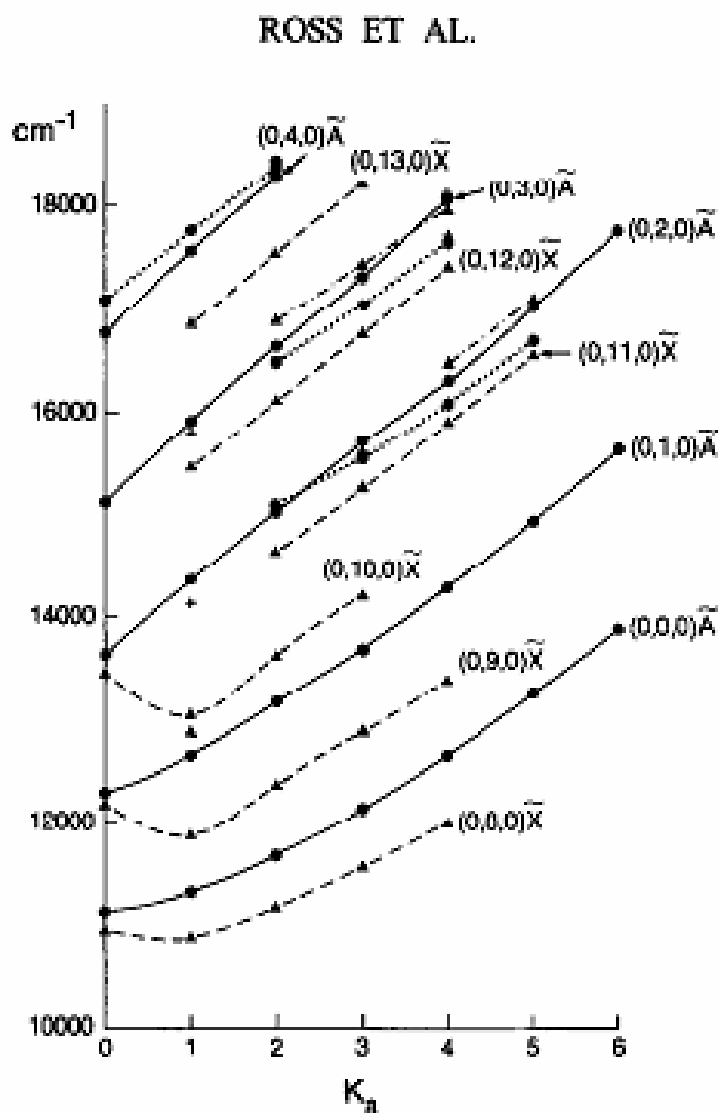
$$F = F_{el} + F_{vib} + F_{rot} \quad (2.52)$$

Im dreiatomigen Molekül kommen drei Schwingungsmoden drei Trägheitsmomente vor, so dass sich die Termenergie aus insgesamt sieben Beiträgen zusammensetzt:

$$F = F_{el} + F_{v1} + F_{v2} + F_{v3} + F_{r1} + F_{r2} + F_{r3} \quad (2.53)$$

Aufgrund seiner Symmetrieeigenschaften kann eine eindeutige Charakterisierung der Rotationszustände eines asymmetrischen Kreisel, wie ihn das NH<sub>2</sub>-Radikal darstellt, durch  $J$ ,  $K_a$  und  $K_c$  erfolgen, also durch den Gesamtdrehimpuls  $J$  und die Drehimpulsquantenzahlen  $K_a$  und  $K_c$  um die Rotationsachsen  $a$  und  $c$  [54]. Da die einzelnen Schwingungsmoden und Rotationen je Anregungsquant etwas unterschiedliche Energien aufweisen, erhält man sehr viele Vibrations-Rotationsbanden. Jede Kombination aus angeregten Schwingungsmoden  $F_{v1}+F_{v2}+F_{v3}$  bildet ein Schwingungsenergieniveau. Dieses wiederum kann als Ausgangspunkt

für eine Progression von Rotationsniveaus angenommen werden, welche sich aus den Energiebeiträgen der verschieden hoch angeregten Rotationen  $J$ ,  $K_a$  und  $K_c$ , ergeben. Zu guter Letzt spalten die einzelnen Niveaus durch den Elektronenspin in zwei Komponenten  $F_1$  und  $F_2$  auf. Die Aufspaltung ist im  $\text{NH}_2$  jedoch so klein, dass sie in den gemessenen Spektren kaum erkennbar ist. Man erhält also eine sehr große Zahl von Energieniveaus und von diesen ausgehend eine noch viel größere Anzahl an spektroskopischen Übergängen.

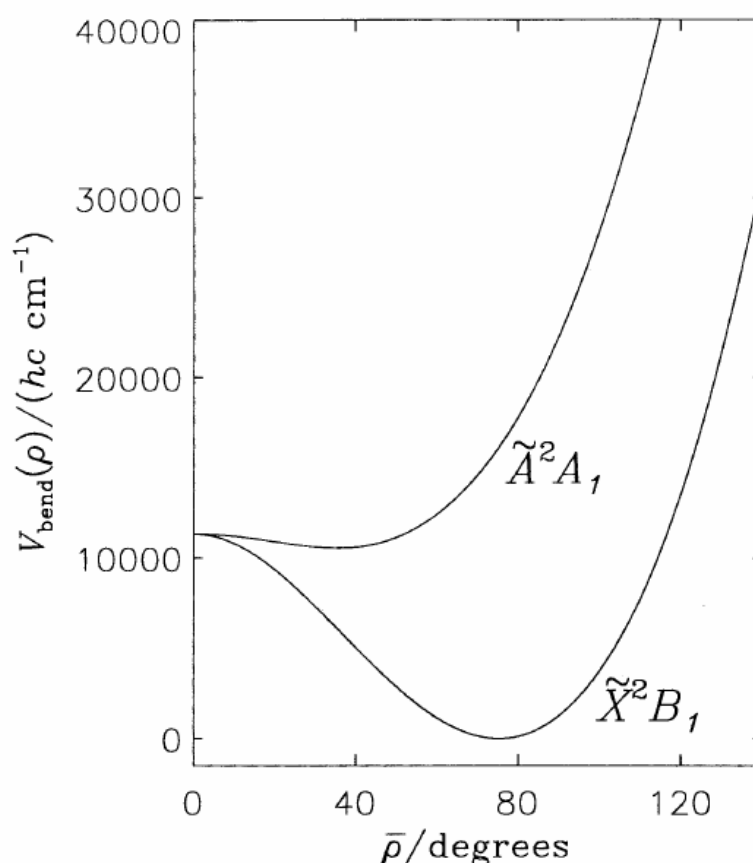


**Abb. 17** Rotationsenergieniveaus für verschiedene vibronische Anregungszustände  $(0, v_2, 0)$  [58] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Die Anordnung der Energieniveaus ist übersichtlich darstellbar, wenn die einzelnen Vibrationskombinationen wie in Abb. 17 dargestellt sind. Gezeigt sind die Rotationsenergieniveaus ausgehend von ihren rotationslosen, reinen Knickschwingungen  $(0, v_2, 0)$  in den Zuständen  $\tilde{A}$  und  $\tilde{X}$ . Die Nomenklatur der Vibrationsniveaus entspricht

derjenigen für lineare Moleküle, die Übertragung von  $v_2$  in die Nomenklatur für gewinkelte Moleküle erfolgt nach der Formel:  $v_2(\text{linear}) = 2v_2(\text{gewinkelt}) + K_a + 1$ . Diese Nomenklatur wird im Weiteren benutzt [59].

Der  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$  Übergang zeigt noch eine weitere Besonderheit: Der untere Zustand  $\tilde{X}$  hat einen Gleichgewichtswinkel von  $103^\circ$  und der obere ist fast linear mit einem Winkel von  $144,1^\circ$  und dementsprechend einem sehr flachen Potentialverlauf [50],[57]. Abb. 18 zeigt die dazugehörigen Potentialkurven. Nach dem Franck-Condon-Prinzip finden zwischen elektronischen Zuständen senkrechte Übergänge statt. Dies führt in diesem Fall dazu, dass die Übergänge aus dem Schwingungsgrundzustand (0,0,0) des  $\tilde{X}^2B_1$ -Zustands in eine Schwingungsbande, nämlich die hoch angeregte Knickschwingung (0,9,0) des  $\tilde{A}^2A_1$  Zustands besonders stark sind. Dies ist ein Grund für die Wahl dieses Übergangs.



**Abb. 18** Knickpotentialkurven der Zustände  $\tilde{X}$  und  $\tilde{A}$  des  $\text{NH}_2$  Radikals [50] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Ein weiterer Grund ist der, dass speziell die  $^PQ_{1,M}(7)$ -Linie bei  $19739,9 \text{ cm}^{-1}$  dieses Übergangs weitgehend isoliert im Spektrum steht, also nicht durch Überlappung mit anderen Linien gestört wird, was die Auswertung erleichtert.

Dem starken Übergang bei optischer Anregung in die höheren Schwingungszustände hinein steht eine schwache Fluoreszenz gegenüber. Die natürliche Fluoreszenzlebensdauer des  $(0,9,0) \tilde{A}^2A_1 \rightarrow (0,0,0) \tilde{X}^2B_1$  Übergangs beträgt  $10 \mu s$  [61]. Hinzu kommt, dass durch strahlungslose Relaxation der schwingungsangeregte Zustand  $(0,9,0) \tilde{A}$  schnell in niedrigere Schwingungszustände übergeht. In der Folge findet ein großer Teil der Fluoreszenz stark rotverschoben in die hohen Schwingungsniveaus des  $\tilde{X}$  Zustands hinein statt.

Die Benennung der Rotationszweige folgt der vereinfachten Systematik von Dressler und Ramsay [57], das Symbol setzt sich dann wie folgt zusammen

$$\Delta K_a \Delta N_{K_a, K_c}$$

es werden die Änderungen der Rotationsquantenzahlen  $\Delta K_a$  und  $\Delta N$  wie üblich mit P,Q,R,... usw. bezeichnet und die Rotationsquantenzahlen des unteren Zustands  $K_a$  und  $K_c$  genannt.

### 2.5.2.1 Auswahlregeln für $NH_2$

Die allgemeinen Auswahlregeln eines asymmetrischen Kreisels lauten für den Gesamtdrehimpuls  $J$  und den Gesamtdrehimpuls abzüglich Elektronenspin  $N$

$$\Delta J = \Delta N = 0, \pm 1 \quad (2.54)$$

Die Auswahlregeln für den hier verwendeten  $^PQ_{1,N}$  Zweig sind vom c-Typ für asymmetrische Kreisel [54], d.h. das Übergangsdipolmoment liegt in der Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment. Sie lassen sich auf zwei äquivalente Arten beschreiben, entweder bezüglich der Änderung der Rotationsquantenzahlen  $K_a$  und  $K_c$  oder bezüglich der Symmetrie der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände.

Die dabei betrachtete Symmetrieeigenschaft ist das Verhalten der Wellenfunktion bei  $180^\circ$  Rotation um die Rotationsachsen  $C_2^c$  und  $C_2^a$ ; dies wird mit ++, --, +- und -+ gekennzeichnet, je nachdem ob das Vorzeichen der Wellenfunktion sich durch die Symmetrieeoperation ändert oder gleich bleibt. Die speziellen für den behandelten Fall gültigen c-Typ Auswahlregeln lauten je nach Formulierung entweder

$$++ \leftrightarrow +- \quad \text{und} \quad -+ \leftrightarrow -- \quad (2.55)$$

mit den Verboten

$$++ \leftrightarrow ++, \quad +- \leftrightarrow +-, \quad -+ \leftrightarrow -+, \quad -- \leftrightarrow -- \quad (2.56)$$

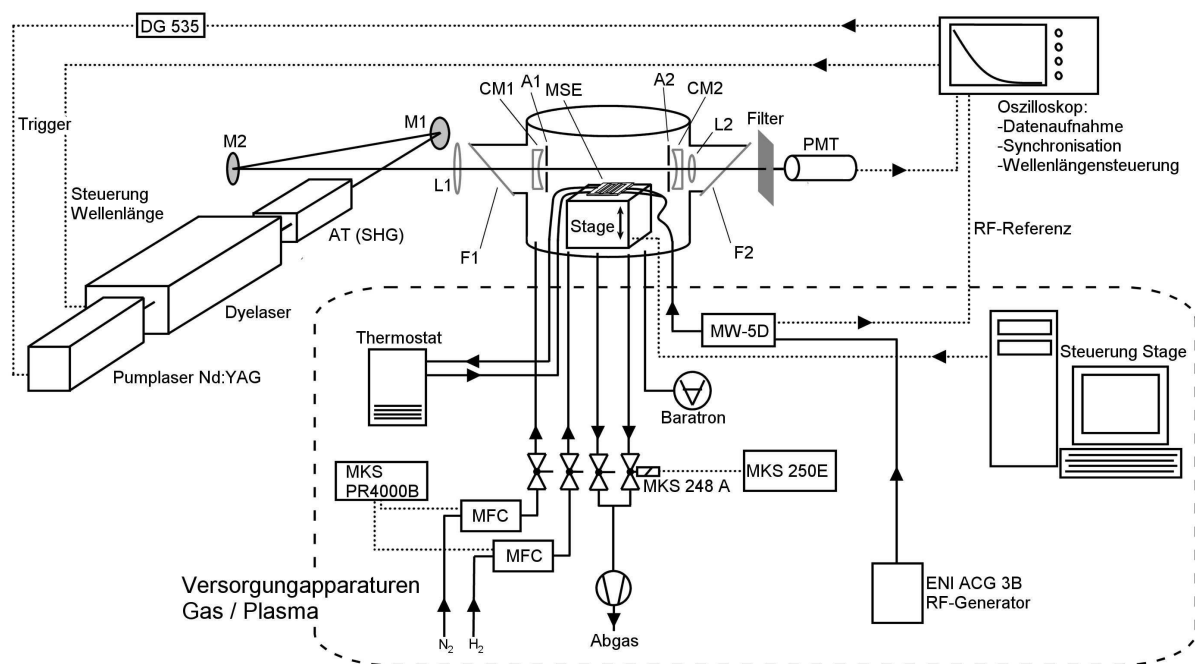
oder bei Verwendung der Rotationsquantenzahlen  $K_a$  und  $K_c$

$$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots \quad \Delta K_c = 0, \pm 2, \dots \quad (2.57)$$

### 3 Apparative Umsetzung

#### 3.1 Apparativer Aufbau

In dieser Arbeit wurden verschiedene spektroskopische Methoden verwendet, um die Erzeugung von  $\text{NH}_x$ -Radikalen zu untersuchen. Diese Methoden wurden in den vorangegangenen Abschnitten theoretisch beschrieben. Die experimentellen Aufbauten für diese Untersuchungen unterscheiden sich etwas, je nach verwendeter Methode (PLIF bzw. CRDS) und Untersuchungsziel. Zunächst wird ein Überblick über die verwendeten Gerätschaften gegeben, experimentelle Details und Abwandlungen des Aufbaus werden in den entsprechenden Abschnitten erläutert.



**Abb. 19** Experimenteller Aufbau für die CRDS-Messung an  $\text{NH}$ . A1,2 Lochblenden, CM1,2 Kavitätsspiegel, L1,2 Linsen, M1,2 Spiegel, DG 535 Delaygenerator, SHG Frequenzverdopplungseinheit, PMT Photomultiplier, MFC Massenflussregler, MKS 248A Magnetventil.

Ein Schema der Apparatur zur Messung von  $\text{NH}$  mit CRDS ist in Abb. 19 gezeigt, die anderen Apparaturen sind ähnlich. Anhand dieser lassen sich die verschiedenen Aufbauten gut erläutern. Im Kern steht immer die Vakuumkammer, in der sich die Plasmaelektrode (MSE) befindet. Die Kammer ist verbunden mit Gaszuleitungen und Vakuumgerätschaften

zum Einstellen und Überwachen der Kammeratmosphäre sowie mit Durchführungen zur elektrischen Versorgung und für die Wasserkühlung der Plasmaelektrode ausgestattet.

Die Kammer ist mit Fenstern versehen, die es erlauben, Laserstrahlen für spektroskopische Untersuchungen durch die Kammer zu lenken und Licht aus der Kammer heraus auf die Detektoren zu führen.

Je nachdem ob CRDS- oder PLIF-Experimente durchgeführt werden sollen, sind verschiedene optische Aufbauten in und um die Kammer angebracht. Für CRDS sind z.B. in der Kammer Kavitätsspiegel angebracht; für PLIF müssen diese entfernt werden und es werden außerhalb der Kammer Strahlformungsoptiken aufgebaut. Für CRDS wird ein Photomultiplier (PMT) als Detektor in der Strahlachse eingesetzt. PLIF erfordert den Einsatz einer gatebaren Hochgeschwindigkeitskamera mit Bildverstärker (ICCD).

Die für die Experimente verwendeten Laser sind Farbstofflasersysteme, die bei verschiedenen Wellenlängen arbeiten, da die gesuchten Radikale in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen absorbieren.

Im nächsten Abschnitt werden die Geräte und Komponenten der Experimentalaufbauten einzeln beschrieben, darauf folgt die Beschreibung der zusammengesetzten Apparaturen.

### 3.1.1 Kammer und Versorgung

Die Vakuumkammer besteht im Wesentlichen aus einem DN 250 Edelstahlrohr und hat eine Höhe von 300 mm. An den Seiten sind, einander gegenüber, jeweils zwei DN 100 und zwei DN 60 Öffnungen angebracht. Alle Öffnungen sind mit ISO-K Flanschen versehen. Der Boden der Kammer ist eine Edelstahlplatte mit vier eingeschraubten ISO-KF 40 Flanschen, als Deckel dient eine runde Edelstahlplatte, in die mittig ein Einschub mit Aufnahme für ein rundes Fenster ( $d = 50$  mm) eingesetzt ist. Dieser Einschub reicht 60 mm in die Kammer hinein. Er dient als Zugang für Kameraaufnahmen von oben. Das Kameraobjektiv kann so wenige cm an die MSE herangeschoben werden. Durch die Flansche im Boden führen:

- die Kühlwasserleitungen für die MSE. Die Durchführung selbst besteht aus 6 mm Edelstahlrohr, innerhalb der Kammer bestehen die Leitungen aus klarem PVC.
- die Gaszu- und Ableitungen, ebenfalls aus 6 mm Edelstahlrohr, welche innerhalb der Kammer je nach Bedarf mit 6 mm Kunststoffleitungen verlängert werden.
- die Steuerleitung für den in der Kammer befindlichen Hubtisch.



- Außerdem sind über T-Stücke noch mehrere Druckmessköpfe (MKS Baratron Typ 121A bzw. 221A) und eine Bypassleitung zur Pumpe angeschlossen.

An den seitlichen Anschlüssen der Kammer sind Quarzfenster im Brewsterwinkel angebracht, um den Laser durch die Kammer zu führen.

Die Gaszufuhr erfolgt über Massenflussregler der Firmen Bronkhorst Mättig, Typ F-201 und MKS Instruments, Typ 1179 (Durchfluss 250 bzw. 200 sccm). Diese werden mit einer MKS PR4000B Kontrolleinheit gesteuert.

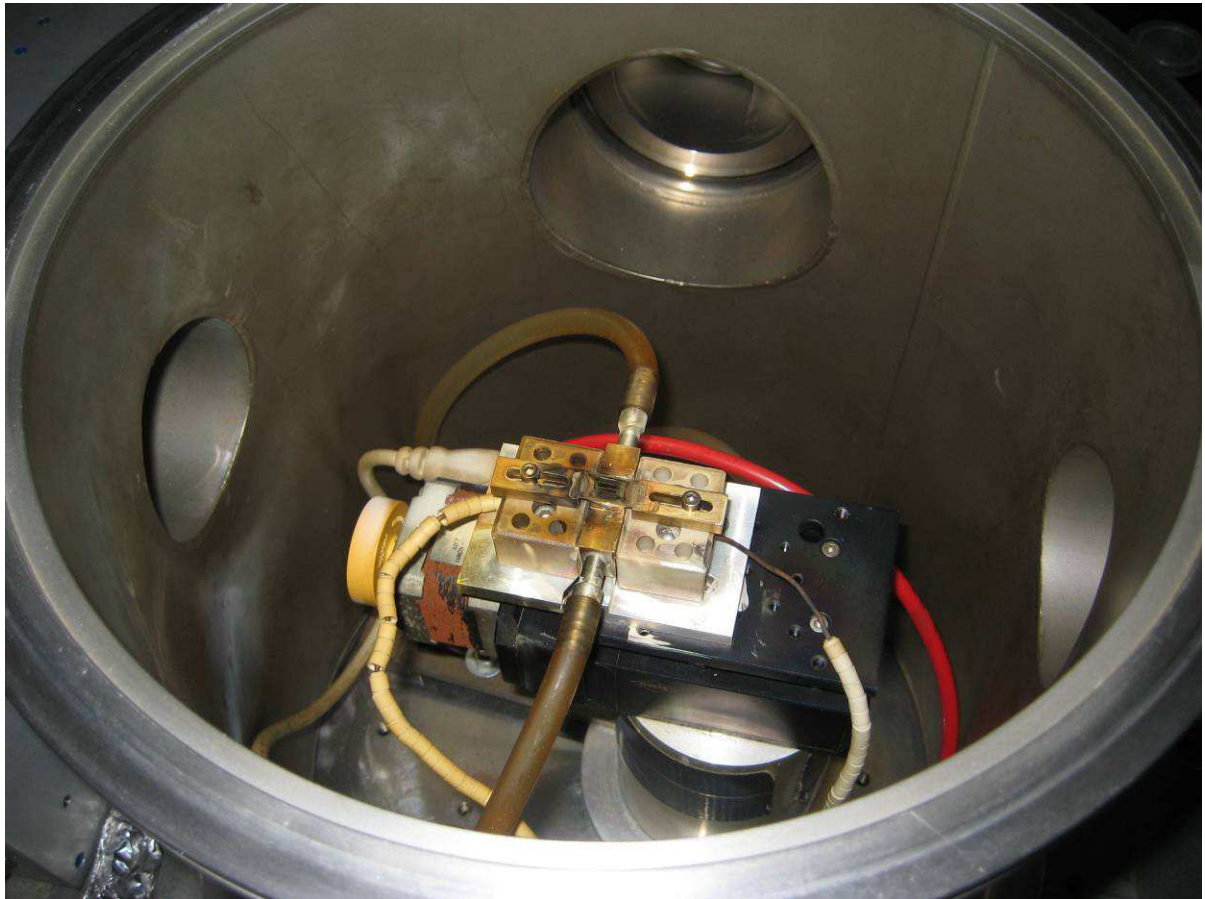
Der Druck in der Kammer wird über ein regelbares Magnetventil (MKS 248AC) eingestellt, welches mit einer Drehschieberpumpe verbunden ist.

Kühlwasser wird von einem Laborthermostaten (Lauda) bereitgestellt, es ist auf 20 °C temperiert.

Die elektrische Energiequelle für das Plasma ist ein RF-Generator ACG 3B der Firma ENI, Stuttgart, mit einer Maximalleistung von 300 W. Über ein zugehöriges Impedanzanpassungsnetzwerk MW-5D und 1,5 mm<sup>2</sup> Kupferleitungen von ca. 40 cm Länge ist dieser an die elektrischen Kammerdurchführungen angeschlossen.

Innerhalb der Kammer befindet sich die MSE, wie in Abb. 20 zu sehen. Für eine detaillierte Beschreibung der MSE siehe in den Veröffentlichungen [32]-[35],[37]. Diese ist mit dem für elektrische Kontaktierung und Kühlung benötigten Unterbau zusammen auf einem fernsteuerbaren Hubtisch (OWIS, Staufen) montiert. Die Position der MSE lässt sich so über einen Bereich von 12 mm in der Höhe verstellen.

Die Aufbauten bestehen aus einem von Kühlwasser durchflossenen Kupferkühlkörper von Länge×Breite 10×35 mm, mit einer um 3 mm erhabenen Fläche von 10×8 mm, auf der die MSE positioniert ist. Diese ist zwischen zwei keramischen Lüsterklemmen geklemmt, welche mit einer Aluminiumplatte auf dem Hubtisch verschraubt sind. Die elektrischen Zuleitungen aus 1,5 mm<sup>2</sup> Kupferdraht laufen seitlich in die Lüsterklemmen und werden von oben durch die Schrauben geklemmt, die auch die Kupferbacken für den MSE-Kontakt halten.



**Abb. 20** Die geöffnete Versuchskammer mit der MSE im Zentrum. Auch zu sehen sind der Hubtisch, der Kühlkörper mit Zuleitungen und die z.T. mit Keramikperlen isolierten elektrischen Leitungen und Kontakte. Es fehlen die Halterungen für die CRDS Spiegel.

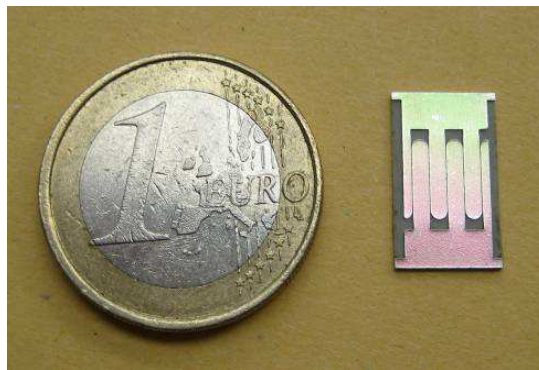
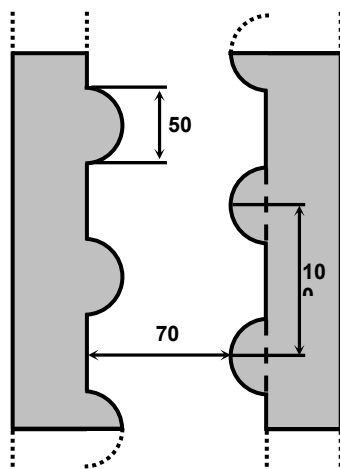
Auch die Kavitätsspiegel werden bei CRDS Experimenten innerhalb der Kammer befestigt. Dazu sind in die DN 63 Flansche der Kammer anstatt der handelsüblichen Dichtungszentrierringe spezielle Zentrierringe mit Befestigungspunkten eingesetzt. Diese Ringe sind mit dem Befestigungsrastrer des Mikrobanksystems der Firma Linos, Göttingen, versehen. Sie wurden in der Institutswerkstatt angefertigt. Durch diese Konstruktion können die Spiegel in käuflich erhältliche Mikrobank-Spiegelhalterungen eingesetzt werden. Sie sind so, konstruktiv bedingt, immer mittig vor den Ein-/Austrittsfenstern angeordnet und liegen einander gegenüber. Der Abstand zwischen den Spiegeln lässt sich in diesem Aufbau zwischen 15 und 25 cm einstellen. Für die meisten Experimente sind innerhalb der Kavität, jeweils vor den Spiegeln, zwei Lochblenden (1,5 bzw. 1 mm) angebracht, um die Ausdehnung und Position des Laserstrahls in der Kavität und damit die laterale Auflösung des CRDS-Systems zu kontrollieren.

Die MSE wird für den Betrieb auf dem wassergekühlten Kupferblock angebracht. Zwischen der MSE und dem Kupferblock wird eine dünne Schicht handelsüblicher Wärmeleitpaste für

Elektronikanwendungen aufgetragen. Dies erhöht auch die mechanische Stabilität. Für die elektrische Kontaktierung werden zwei Kupferbacken gegen die Schmalseiten der MSE geschoben und die Oberflächen mit Leitsilberleitlack für die Galvanotechnik (Conrad Elektronik) elektrisch leitend verbunden.

### 3.1.2 MSE

In Abb. 21b ist eine Abbildung der MSE zu sehen. Zu erkennen sind die fingerartig ineinander greifenden Strukturen, ähnlich den Platten eines Drehkondensators, die aktive Fläche ist ungefähr 7x8 mm groß. Bei dem Elektrodenmaterial handelt es sich um eine Kupfer-Nickel-Legierung. Zwischen den Fingern entsteht das elektrische Feld zur Erzeugung des Plasmas. Der Spalt zwischen den Elektrodenfingern hat eine Breite von 70  $\mu\text{m}$ , wie in Abb. 21a skizziert. Die Finger sind auf beiden Seiten des Spalts mit konvexen Ausbuchtungen versehen, um für eine Überhöhung des elektrischen Feldes zu sorgen. Das Elektrodenystem wurde entwickelt, um mit einer RF-Spannung (13.56 MHz) ein Plasma bis zu Atmosphärendruck zu erzeugen [32],[33],[35],[37].



**Abb. 21** a) Skizze des Spalts zwischen zwei Elektrodenfingern, Maße in  $\mu\text{m}$  [69] b) Foto mit Größenvergleich.

### 3.1.3 Laser, Optik und Detektion

#### 3.1.3.1 Laser

Zwei verschiedene Farbstofflasersysteme kamen für die Experimente zum Einsatz.

Für Versuche an NH wurde ein von einem Nd:YAG Laser (Continuum Surelite II-10) bei 532 nm gepumpter Farbstofflaser (Radiant Dyes DL-midi) verwendet, welcher mit DCM in DMSO bei Wellenlängen um 660 nm betrieben wurde. Um den für die Experimente notwendigen Wellenlängenbereich um 330 nm zu erreichen, wurde der Farbstofflaserstrahl mit einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt. Der Kristall befand sich in einem Autotracker (Inrad Autotracker III). Das System arbeitete bei bis zu 10 Hz Wiederholrate und mit Pulsenergien um 100  $\mu$ J bei 333 nm und 5 ns Pulsdauer.

Für Versuche an NH<sub>2</sub> kam ein von einem Excimer-Laser (Lambda Physik LPX 100) bei 308 nm gepumpter Farbstofflaser zum Einsatz (Lambda Physik LPD 3000). Dieser wurde mit Rhodamin 6G in Methanol um 590 nm betrieben. Das System erreichte Wiederholraten von bis zu 100 Hz und Pulsdauern von 12 ns. Die Energie des Farbstofflasers pro Puls beträgt bis zu 5 mJ bei 590 nm; er wurde jedoch für CRDS-Experimente ohne Hauptverstärker verwendet, so dass sich die Energie auf wenige 100  $\mu$ J beschränkte.

#### 3.1.3.2 CRDS-Spiegel

Als Kavitätsspiegel wurden verschiedene dielektrische Spiegel verwendet, um die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche abzudecken. Die Transmissionspektren der Spiegel finden sich in Anhang 6.4. Der experimentell ermittelte Reflexionsgrad lag unter den Herstellerangaben. Gründe hierfür sind im experimentellen Aufbau zu suchen, z.B. leichte Verschmutzungen der Oberflächen oder Ungenauigkeiten im optischen Aufbau.

Für die NH-Detektion wurden Spiegel der Firma Layertec verwendet. Das Reflexionsmaximum liegt um 330 nm. Als maximale Transmission wird vom Hersteller 0,015% angegeben. Das Spiegelsubstrat besteht aus UV-Quarz und ist plan-konkav geschliffen. Ein Spiegel hat 12,5 mm Durchmesser, ist 6,35 mm dick und hat einen Krümmungsradius von 200 mm. Dies sollte bei einem Spiegelabstand von 25 cm eine

Abklingzeit von  $5,5 \mu\text{s}$  ergeben. Effektiv wurden bei Abständen in dieser Größenordnung 800-900 ns erreicht, entsprechend 99,902% Reflektivität.

Für Versuche mit  $\text{NH}_2$  wurden Spiegel von Layertec und von Los Gatos Research, Mountain View, USA verwendet. Die Layertec-Spiegel unterscheiden sich nicht in ihren Dimensionen von den bei  $\text{NH}$  verwendeten, sondern nur in der Beschichtung. Die Beschichtung ist für eine Zentralwellenlänge von 595 nm ausgelegt. Auch die Rückseiten der Spiegel sind beschichtet; dort allerdings, um die Transmission zu maximieren. Die vom Hersteller angegebene maximale Reflektivität beträgt  $> 99,99\%$  (Transmissionsspektrum im Anhang 6.4.2), was rechnerisch eine Abklingzeit von  $8,3 \mu\text{s}$  bei einem Spiegelabstand von 25 cm ergibt. Gemessen wurde eine Abklingzeit von  $\sim 9 \mu\text{s}$  entsprechend 99,9907% Reflektivität. Anscheinend sind in diesem Fall die Herstellerangaben etwas zurückhaltend.

Die Spiegel von Los Gatos Research sind ebenfalls plan-konkav geschliffen und haben einen Durchmesser von 0,8 Zoll sowie einen Krümmungsradius von -6000 mm und sind für ein Reflexionsmaximum bei 640 nm beschichtet (Spektrum im Anhang 6.4.3). Diese Spiegel wurden ursprünglich für Spektroskopie an  $\text{O}_2$  angeschafft, die Reflektivität ist aber auch im Bereich der  $\text{NH}_2$ -Absorption genügend groß, so können diese Spiegel auch bei den entsprechenden Experimenten verwendet werden. Das in Abb. 34 gezeigte Spektrum wurde mit diesen Spiegeln aufgenommen. Im betreffenden Wellenlängenbereich wurde eine Abklingzeit von etwa  $1,5 \mu\text{s}$  bei einem Spiegelabstand von 23 cm gemessen, was einer effektiven Reflektivität von etwa 99,95% entspricht.

### 3.1.3.3 CRDS-Detektion

Für die Detektion wurden bei Cavity Ring-Down Experimenten Photomultiplier (PMT) verwendet (Hamamatsu 1P28 und R1617). Das Signal wurde direkt mit einem Digitaloszilloskop (LeCroy MXi 64) aufgezeichnet. Zur weiteren Auswertung der Signale wurde entweder das Oszilloskop selbst verwendet oder die Messdaten wurden auf dessen Festplatte zwischengespeichert und anschließend auf einem PC verarbeitet.

Das Oszilloskop nimmt im Experiment nicht nur die Funktion des Messgeräts ein, sondern übernimmt auch Steuerungsaufgaben, eine kurze Erläuterung dazu ist daher sinnvoll.

Das verwendete Digitaloszilloskop ist prinzipiell ein Windows PC, der mit schnellen A/D-Wandlern ausgerüstet und in einem klassischen Oszilloskopgehäuse untergebracht ist. Parallel

zu der Funktion als Oszilloskop können also auch noch andere Programme laufen, in diesem Fall wie erwähnt auch für die Steuerung, die Datenaufnahme und zum Teil für die Datenauswertung. Programmcode für diese Funktionen ist an entsprechender Stelle bzw. im Anhang 6.1 zu finden.

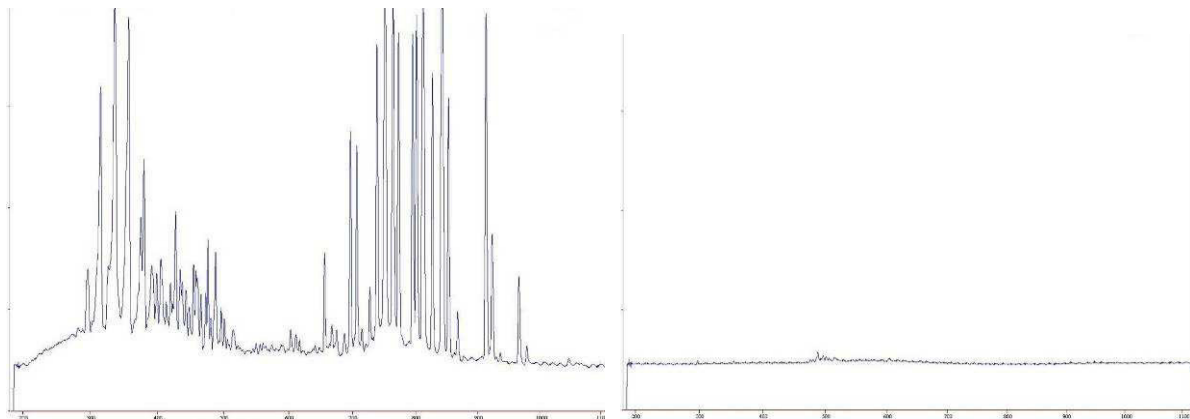
Der PMT ist für die Detektion direkt an das Oszilloskop angeschlossen. Dieser Aufbau hat sich im Betrieb als anfällig gegenüber Störungen durch das RF-Signal des Plasmagenerators erwiesen. Die Störung zeigt sich als Signal mit 13,56 MHz Frequenz und ist dem eigentlichen Messsignal überlagert. Durch möglichst kurze Signalkabel und eine Abschirmung mit Aluminiumfolie lässt sich die Störung stark reduzieren. Als wichtig hat sich während der Versuche auch erwiesen, die Aluminiumabschirmung gut elektrisch leitend mit dem äußeren Leiter der verwendeten Koaxialkabel zu verbinden. Des Weiteren konnte das Störsignal wirkungsvoll durch systematisches Ausprobieren unterdrückt werden: Die Messkammer ist auf dem Experimentiertisch, der im Wesentlichen aus einer Aluminiumplatte besteht, befestigt und somit geerdet. Die Erdung entspricht gleichzeitig einem der Potentiale (Erdung) des RF-Generators (siehe Schaltung in Abb. 4). Durch Kontaktierung des abgeschirmten Signalkabels an der richtigen Position auf dem Tisch, wird das Störsignal auf ein Minimum reduziert. Es heben sich anscheinend die auf verschiedenen langen Wegen in die Signalleitung eingespeisten Störsignale durch Interferenz größtenteils gegenseitig auf.

#### 3.1.3.4 PLIF-Detektion

Bei PLIF-Messungen kam eine gatebare, verstärkte CCD-Kamera (ICCD, FlameStarII, LaVision, Göttingen) zum Einsatz. Diese wurde an einem Stativ über der Kammer befestigt, so dass Aufnahmen senkrecht zur Strahlachse möglich waren. Die Kamera blickt von oben auf die MSE; hierfür dient der mit einem Quarzfenster versehene Einschub im Deckel der Kammer. Die Kamera wird über einen PC gesteuert. Die Aufnahmen werden dort zur nachfolgenden Auswertung zwischengespeichert. Die Kamera hat eine kürzeste Belichtungszeit von 5 ns. Es ist möglich, den CCD-Chip der Kamera mehrfach zu belichten, bevor er ausgelesen wird. Der Chip erzeugt ein Monochrombild und hat 576x386 Pixel Auflösung. Für die Aufnahmen wurde als Objektiv eine Linse f/1 mit einer Brennweite von 50 mm verwendet. Diese wurde mit Hilfe eines Tubus montiert. Der Tubus erlaubt, die Linse in unterschiedlichen Abständen vor der Kammer zu positionieren und so die Größe des Bildausschnitts zu wählen. Es ist außerdem ein optisches Filter vor der Linse in den Tubus eingesetzt, um die Fluoreszenz vom Plasmaleuchten zu trennen.

### 3.1.3.5 Unterdrückung des Plasmaleuchtens

Die wohl markanteste Eigenschaft eines Plasmas, das Leuchten, kann bei optischen Untersuchungen stören, wenn dadurch das zu messende Signal überlagert wird. Wie in Abb. 22a gezeigt, emittierte das Plasma über den gesamten Spektralbereich vom UV bis ins nahe Infrarot (NIR). Zur Minimierung dieses störenden Einflusses wurden optische Filter vor die Detektoren (PMT bzw. ICCD) montiert, welche bei den verwendeten Laserwellenlängen bzw. der zu detektierenden Fluoreszenz durchlässig sind. Da in den Experimenten Absorption und Fluoreszenz im jeweils gleichen Wellenlängenbereich auftraten, konnten sowohl für PLIF als auch für CRDS die gleichen Filter verwendet werden. Für Messungen an NH eignete sich ein Glasfilter (Schott Typ UG11, 3 mm) mit einer Transmission von ca. 250-400 nm. Die Messungen an  $\text{NH}_2$  gelangen mit Hilfe eines Interferenzfilters, welcher für Licht von 585-630 nm durchlässig ist (Laser Components, Anhang 6.4.4). In Abb. 22b ist beispielhaft der Effekt des Interferenzfilters erkennbar. Bis auf einen kleinen Teil ist die Plasmaemission entfernt.



**Abb. 22** Typisches Emissionsspektrum a) eines Plasmas, hier Ar/ $\text{NH}_3$  ohne b) mit Filter (Anhang 6.4.4).

## 3.2 Aufbauten der CRDS-Experimente

Um Funktion und Aufbau des CRD Systems zu erklären, soll kurz der Ablauf einer typischen Cavity Ring-Down Messung rekapituliert werden. Es wird dazu zunächst der schematische Aufbau aus Abb. 5 verwendet.

Der Vorgang beginnt mit einem Laserpuls; dieser wird über Spiegel, Prismen und Linsen in die Messkammer und weiter in die Kavität gelenkt. Hier oszilliert der Puls in der Kavität und verliert an Intensität. Ein Teil des Lichts tritt dabei bei jedem Umlauf in der Kavität auf der Seite des Detektors aus und erzeugt so ein zeitlich veränderliches Signal. Dieses Ring-Down-Signal wird vom Oszilloskop aufgezeichnet. Soll nun der nächste Puls bei einer anderen Laserwellenlänge erfolgen, so wird die Wellenlänge automatisch neu eingestellt und der Ablauf wiederholt sich. Es können auch mehrere Ereignisse bei derselben Wellenlänge aufgenommen und/oder gemittelt werden.

Die Auswertung jedes einzelnen Ring-Down-Ereignisses ergibt jeweils eine Abklingzeit. Trägt man die Abklingzeiten gegen ihre jeweilige Wellenlänge auf, erhält man ein Abklingzeitspektrum, welches einem unskalierten Absorptionsspektrum entspricht. Die Auswertung eines Ring-Down-Ereignisses ist in Abschnitt 2.3.3 beschrieben.

Für die Messung an NH und NH<sub>2</sub> mit CRDS wurden zwei etwas modifizierte Aufbauten verwendet, die im Folgenden beschrieben werden.

### 3.2.1 NH-CRDS

Die weiter oben bereits verwendete Abb. 19 zeigt den für die meisten Experimente an NH verwendeten Messaufbau. Anpassungen an bestimmte experimentelle Erfordernisse werden bei den entsprechenden Experimenten erläutert.

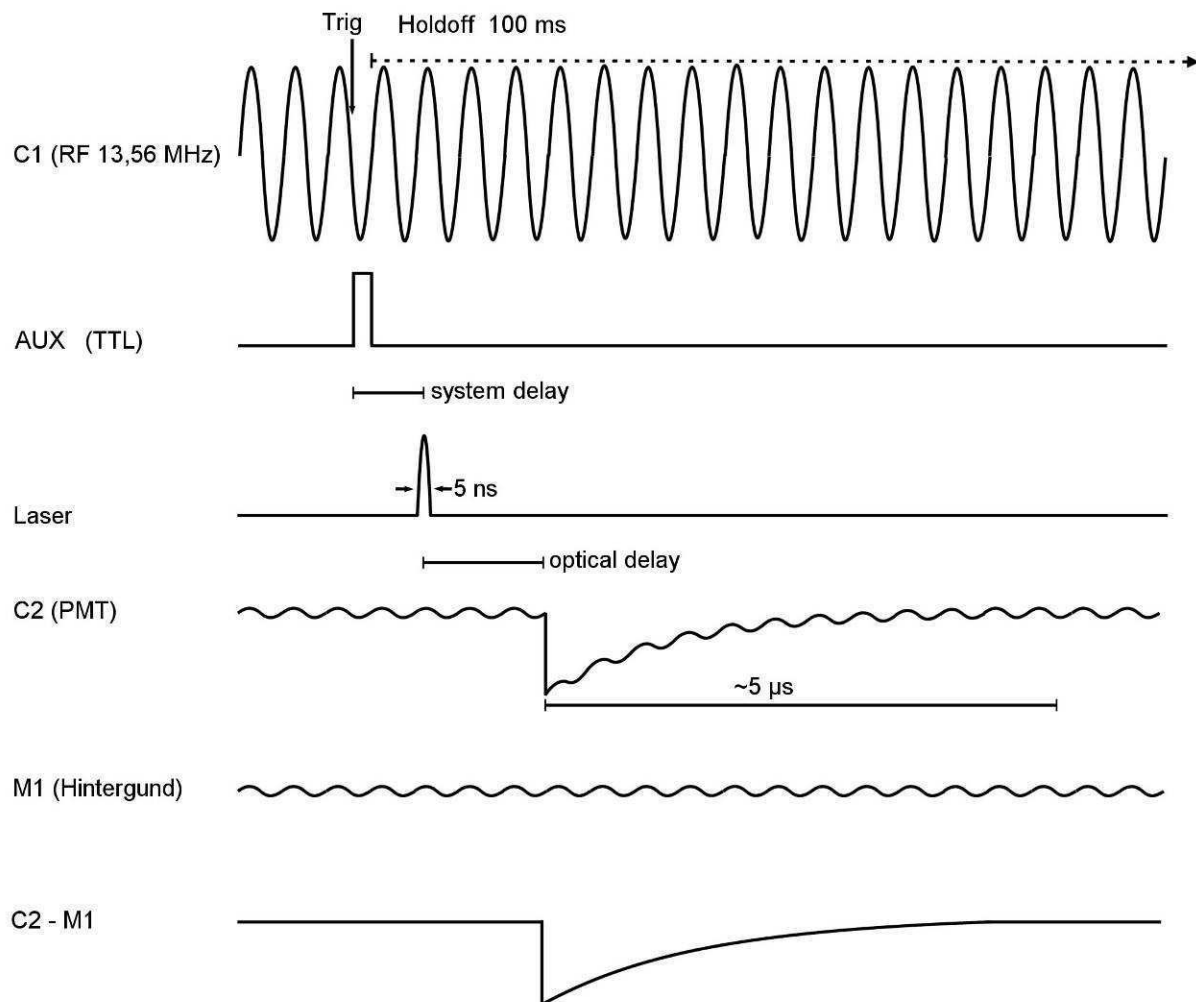
Am Anfang des optischen Teils der Apparatur steht das aus Nd:YAG-Pumplaser, Farbstofflaser und Autotracker (SHG) bestehende Lasersystem. Der Laserstrahl wird über Spiegel M1,2 durch Fenster F1 in die Kammer K gelenkt und trifft auf den Kavitätsspiegel CM1. Damit das Cavity Ring-Down Prinzip funktioniert, ist darauf zu achten, dass der Strahl möglichst exakt durch die Mitten der Kavitätsspiegel CM1 u. 2 läuft. Vor der Kammer ist eine Linse L1 ( $f = 70 \text{ cm}$ ) positioniert, die den Strahl in die Mitte der Kavität fokussiert. Zwischen



KS2 und das Austrittsfenster F2 ist noch eine Linse L2 montiert, um das aus der Kavität austretende Licht auf den Detektor (PMT) zu bündeln. Vor dem Detektor ist ein optischer Filter F (Schott Typ UG11, 3mm) angebracht, der im Bereich der Laserwellenlänge durchlässig ist und Plasmaleuchten (siehe Abb. 22) unterdrückt.

Die Datenaufzeichnung und Steuerung des Experiments laufen wie nachfolgend beschrieben ab, das Timing ist in Abb. 23 dargestellt.

Der Referenzausgang des Plasmagenerators und der PMT sind über reguläre Signaleingänge C1 und C2 an das Oszilloskop angeschlossen. Der Pumplaser des Lasersystems ist über einen Delaygenerator (Stanford DG535) mit dem AUX Ausgang des Oszilloskops verbunden. Über eine serielle Schnittstelle ist der Farbstofflaser mit dem Oszilloskop verbunden.



**Abb. 23** Timing-Diagramm für das CRDS-Experiment an NH.

Das Oszilloskop triggert mit einem Holdoff von 100 ms auf den Nulldurchgang des Referenzsignals an C1. Die Holdoff-Funktion unterbindet ab dem Zeitpunkt des Triggers für einen definierbaren Zeitraum (in diesem Fall 100 ms) ein erneutes Triggern. Auf diese Weise wird synchron zur Radiofrequenz mit etwa 10 Hz getriggert. Über den AUX Ausgang wird dabei ein TTL Signal gesendet, welches über den Delaygenerator das Lasersystem triggert.

Auf C2 wird das Messsignal aufgenommen. Dieses besteht aus der Abklingkurve und dem Hintergrundsignal aus Plasmaleuchten und dem 13,56 MHz RF-Signal des Plasmagenerators. Indem das Signalkabel mit Aluminiumfolie zusätzlich abgeschirmt wird und dieser Zusatzschirm in direktem elektrischen Kontakt zur Messkammer steht, kann der RF-Teil des Hintergrunds stark reduziert werden. Der übrige Hintergrund kann durch eine Referenzmessung weitgehend entfernt werden. Das Signal von C2 wird dabei ohne Abklingkurve, d.h. mit blockiertem Laser, aufgenommen und im Speicher M1 des Oszilloskops abgelegt. Während der Messung wird dieser Hintergrund dann laufend vom Messsignal abgezogen (C2-M1), so dass die reine Abklingkurve übrig bleibt. Die Abklingkurve wird dann in Echtzeit linearisiert, angefittet und/oder zur späteren Auswertung gespeichert.

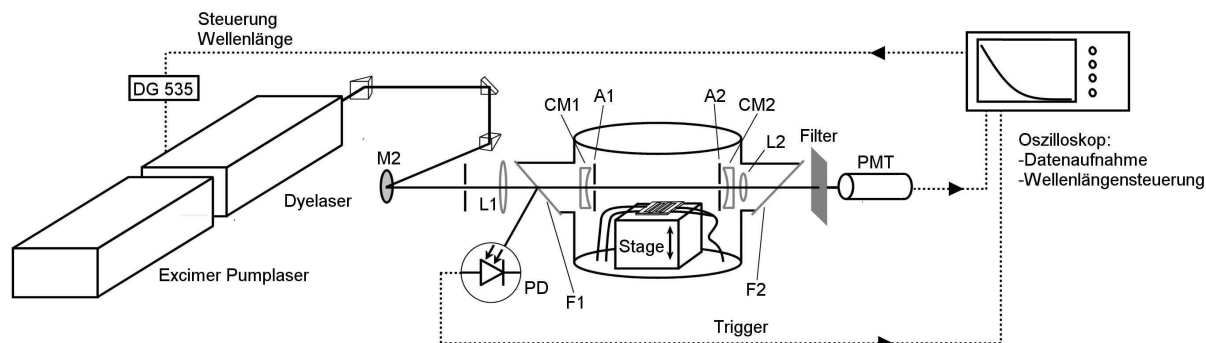
Sind bei einer gegebenen Wellenlänge genügend Abklingkurven aufgenommen, so wird über die serielle Schnittstelle die Laserwellenlänge verstellt. Für diese Funktion (Anfitten, Speichern, Wellenlängenverstellung) wird ein MATLAB-Skript verwendet (siehe Anhang 6.1), welches direkt auf den seriellen Anschluss zugreift. Außerdem überprüft das Skript vor dem Speichern bzw. Anpassen, ob die Signalintensität innerhalb der für die Auswertung notwendigen Grenzen liegt.

### 3.2.2 NH<sub>2</sub>-CRDS

Die Messung an NH<sub>2</sub> erfolgt mit einem ähnlichen Aufbau wie die Messung an NH. Durch die Verwendung eines anderen Farbstofflasers ist die apparative Umsetzung allerdings modifiziert. Abb. 24 zeigt den für die meisten Experimente an NH<sub>2</sub> verwendeten Messaufbau. Die in Abb. 19 gezeigten Versorgungseinrichtungen für Gas/Vakuum/RF-Energie sind prinzipiell gleich und werden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht noch einmal gezeigt.

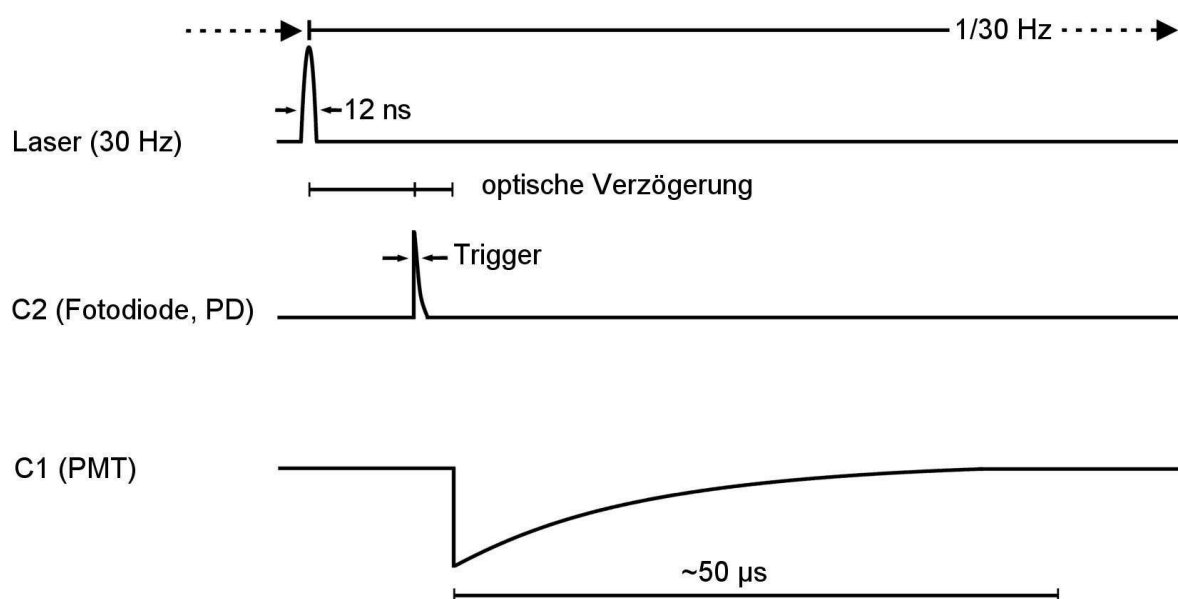
Die Strahlführung wurde etwas anders realisiert und die durch den verwendeten Wellenlängenbereich bestimmten Bauteile (Laser, Kavitätsspiegel, Filter) wurden entsprechend geändert. Kurz vor der Kammer ist eine Photodiode PD positioniert, auf die der

vom Eintrittsfenster F1 abgehende Laserreflex trifft. Anders als im Fall von NH, wo auf das RF-Signal getriggert wird, wird dieses Signal zum Triggern des Systems verwendet.



**Abb. 24** Schematischer Aufbau für CRDS an  $\text{NH}_2$ , PD Photodiode, siehe Abb. 19.

Das Ablauf- bzw. Timing-Diagramm für die  $\text{NH}_2$ -Messungen ist in Abb. 25 dargestellt. An Signaleingang C1 ist der Detektor (PMT) angeschlossen, an Kanal C2 die Photodiode PD. Über den Ausgang AUX des Oszilloskops ist ein Delaygenerator (DG 535) angeschlossen, welcher wiederum mit dem Control-Port des Farbstofflasers verbunden ist.



**Abb. 25** Timing-Diagramm für die CRDS-Apparatur zur Messung von  $\text{NH}_2$ .

Das Oszilloskop triggert auf das Signal der Photodiode an C2, während das Lasersystem selbständig mit einer konstanten Wiederholrate von 20 oder 30 Hz läuft. Über Kanal C1 wird dabei das Messsignal aufgezeichnet.

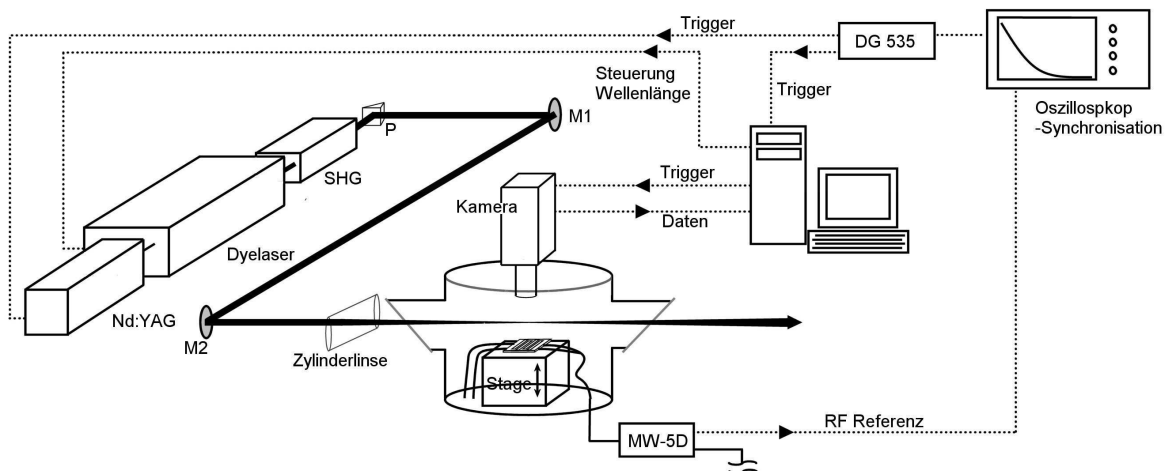
Ein MATLAB-Skript (Anhang 6.1.2) wird hierbei verwendet, um die Abklingkurven auf der Festplatte des Oszilloskops zu speichern. Gleichzeitig wird überprüft, ob das Messsignal eine Anfangsintensität hat, die für die nachfolgende Auswertung groß genug ist.

Ist eine genügende Anzahl an Abklingkurven bei der eingestellten Wellenlänge aufgenommen, so wird über den Anschluss AUX ein TTL-Puls abgegeben, welcher zur Verstellung der Laserwellenlänge führt. Hierfür wird eine Laufzahl im MATLAB Skript verwendet, womit die Zahl der aufgezeichneten Kurven gezählt wird. Diese Zahl wird als Parameter ausgegeben und durch das Pass/Fail-Testsystem des Oszilloskops bewertet. Wird festgestellt, dass die gewünschte Zahl an Kurven gespeichert ist, löst das Oszilloskop den genannten Puls zur Wellenlängenverstellung aus.

Im Gegensatz zu den Messungen an NH ist die Hintergrundreduktion durch einen kurzen Signalweg und die zusätzliche Schirmung mit elektrischem Kontakt zur Messkammer in diesem Fall ausreichend, um ein verwertbares Signal zu erhalten. Die Abklingzeiten  $\tau$  und die Amplitude  $I_0$  sind durch die höhere Güte der Spiegel in diesem Wellenlängenbereich und den stärkeren Laser wesentlich größer. Das 13,56 MHz-Signal des Plasmagenerators produziert infolgedessen ein Signal, welches sich im Vergleich mit der Abklingkurve auf einer viel schnelleren Zeitskala befindet, also ein zeitlich quasi unveränderliches Signal erzeugt, was sich als niedriger, konstanter Hintergrund zeigt. Dieser Hintergrund kann daher ohne Rücksicht auf die Phase des RF-Generators entfernt werden; eine Synchronisation mit dem RF-Generator ist deshalb nicht notwendig.

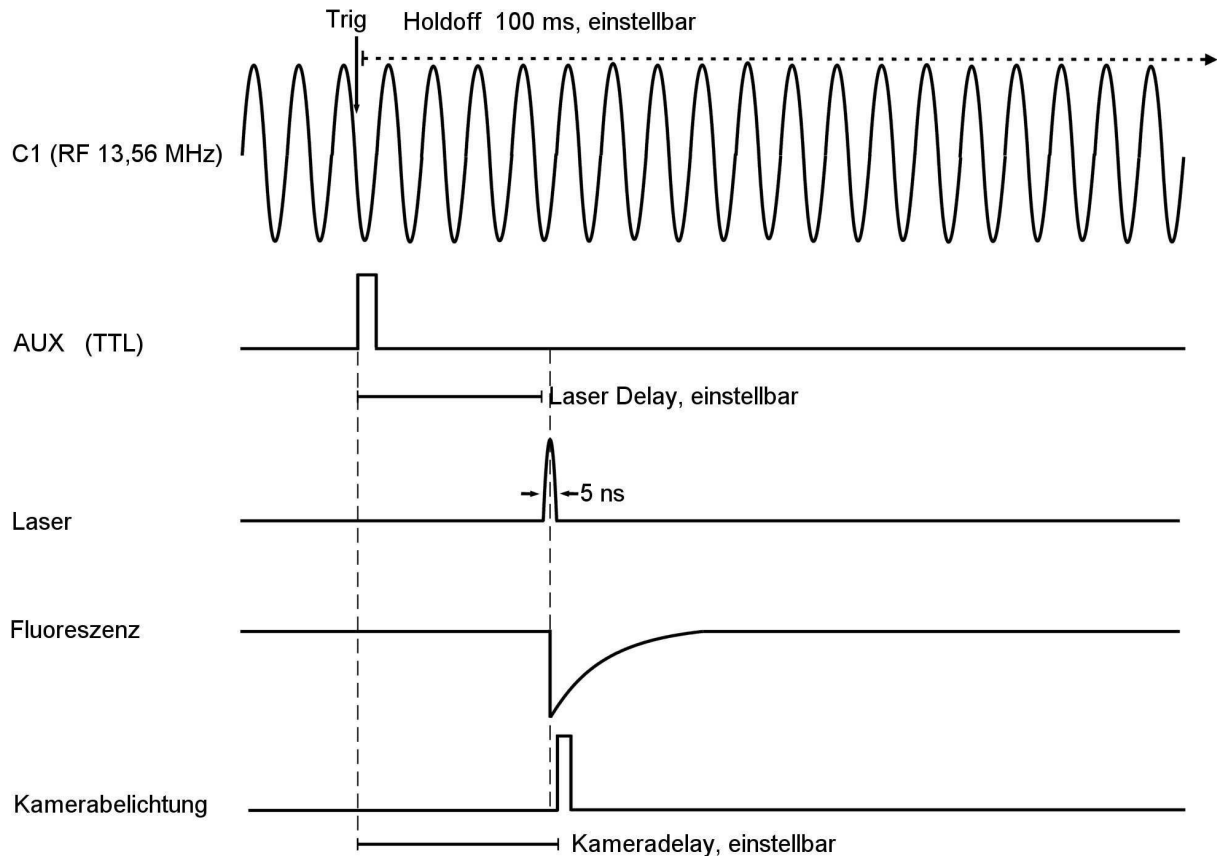
### 3.3 PLIF

Abb. 26 zeigt schematisch den Aufbau, wie er für die Durchführung von PLIF-Messungen an NH im MSE-Plasma verwendet wurde. Wie auch bei den CRDS-Experimenten steht die Messkammer mit der MSE im Zentrum. Oberhalb der Kammer ist die Kamera angebracht, durch den Einschub im Kammerdeckel blickt diese nach unten auf die MSE. Vor der Kamera sind für die Detektion eine Linse ( $f = 5\text{ cm}$ ,  $f/1,0$ ) und ein optischer Filter montiert (Schott UG11 bzw. Interferenzfilter Laser Components, siehe Anhang 6.4.4), um bei der Detektion das Eigenleuchten des Plasmas zu unterdrücken. Kamera und Laserfächer sind so zueinander justiert, dass der Laserfächer im Fokus der Kamera liegt. Die MSE ist auf dem Hubtisch montiert und kann mit diesem auf und ab bewegt werden, so dass in unterschiedliche Abständen zwischen MSE und Laser eine Fluoreszenzanregung erfolgen kann.



**Abb. 26** Schematischer Aufbau für das PLIF-Experiment über der MSE, Legende siehe Abb. 19.

Der Laserstrahl wird dementsprechend über Prismen P und Spiegel S durch die Kammer gelenkt. Um über der MSE einen flachen Strahl (Laserfächer) zu erzeugen, wird in entsprechendem Abstand eine Zylinderlinse L ( $f = 100\text{ cm}$ ) positioniert. Der Strahl erhält so eine vertikale Ausdehnung von etwa  $200\text{ }\mu\text{m}$  und eine Breite von  $3\text{ mm}$ . Kamera, Lasersystem und Plasma werden mit dem Oszilloskop und dem Delaygenerator an die Radiofrequenz des Plasmagenerators synchronisiert, ähnlich wie bei CRDS-Experimenten an NH. Anhand des Timing-Diagramms in Abb. 27 wird dies erläutert.



**Abb. 27** Timingdiagramm für PLIF am MSE-Plasma.

Das Oszilloskop triggert mit einem einstellbaren Holdoff auf das Signal des Plasmas, womit die Wiederholrate des Systems eingestellt wird (entspricht etwa dem Kehrwert der Holdoff-Zeit). Das Oszilloskop gibt dabei jeweils ein Triggersignal über seinen Anschluss AUX aus, mit diesem wird der Delaygenerator getriggert, welcher wiederum den Laser und die Kamera auslöst. Zeitpunkt von Laserpuls und Bildaufnahme lassen sich durch den Delaygenerator (DG 535) zeitlich exakt einstellen. Der Auslösezeitpunkt der Kamera wird kurz nach dem Passieren des Laserpulses justiert.

## 4 Experimente und Ergebnisse

Nach der Erläuterung der verwendeten Systeme werden in diesem Kapitel zunächst die Versuche präsentiert, die zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Apparaturen zu durchgeführt wurden und die Eigenschaften des Systems zu bestimmen.

In Abschnitt 4.1 wird die prinzipielle Detektierbarkeit von NH und NH<sub>2</sub> sowohl durch CRDS als auch PLIF überprüft. Die Eignung der Systeme bei unterschiedlichen Messbedingungen wurde dabei untersucht.

In den Abschnitten 4.2 bis 4.4 wird die Messung der räumlichen Ausdehnung des Plasmas mit CRDS und PLIF besprochen und die Temperatur und Dichte von NH im Plasma bestimmt. Diese Daten werden dann als Parameter für die ab Abschnitt 4.5 beschriebenen Untersuchungen der Radikaldichten in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> und Ar/NH<sub>3</sub>-Mischungen verwendet. Es folgt dann in Abschnitt 4.9 die eingehende Interpretation der Messdaten.

### 4.1 Testmessungen

Zu Beginn der Untersuchungen war sicherzustellen, dass ein Nachweis von NH und NH<sub>2</sub> durch die gewünschten Untersuchungsmethoden überhaupt möglich ist d.h. zu prüfen ist, ob ein MSE-Plasma genügend hohe Dichten der gewünschten Radikale produziert, mit welchen Edukten dies gelingt und wie sich ein mit den verwendeten CRDS- und PLIF-Aufbauten gemessenes Spektrum darstellt.

Im Folgenden wird gezeigt, dass NH mit PLIF sehr gut und mit CRDS immer noch zufriedenstellend detektierbar ist. NH<sub>2</sub> lässt sich dagegen schlecht mit PLIF detektieren, aber sehr gut durch CRDS.

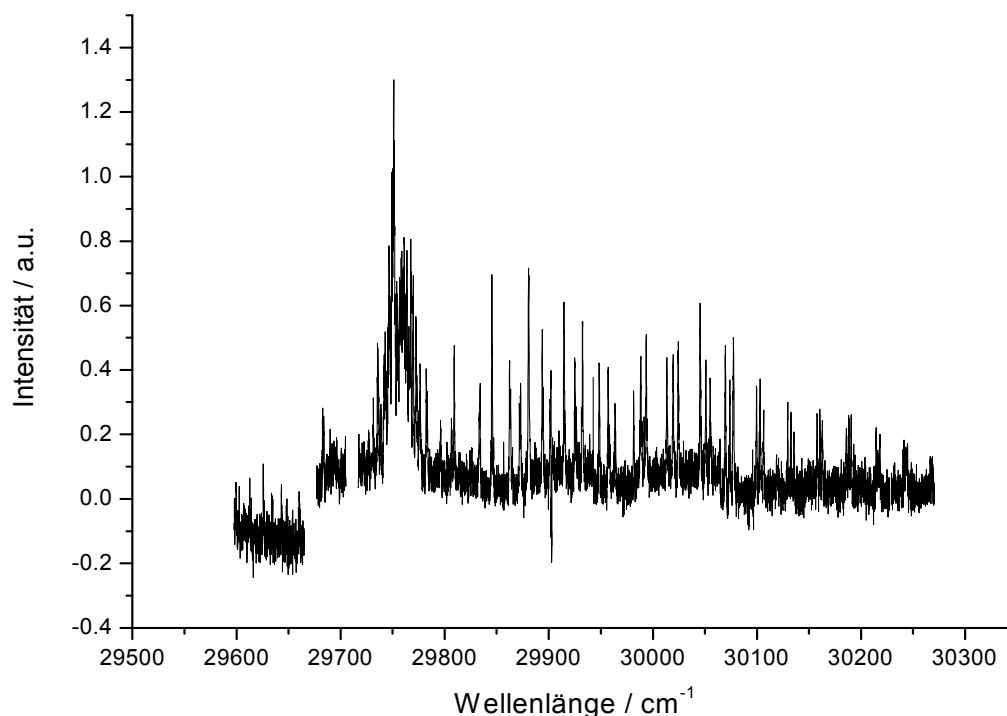
#### 4.1.1 Testmessungen an NH

##### 4.1.1.1 Test: PLIF an NH im Ar/NH<sub>3</sub>-Breakdownplasma

Um die erste Fragen zu klären - Lassen sich NH/NH<sub>2</sub> mit den gewünschten Methoden detektieren? - wurden zunächst Versuche an laserinduziertem Breakdownplasma durchgeführt. Diese Art von Plasma ließ sich auch bei hohen Gasdrücken einfach zünden.

Durch die Verwendung eines gepulsten Lasers ließ sich ein Plasma erzeugen, das nur kurzzeitig und zu einem definierten Zeitpunkt brennt. Letzteres ist bei der Detektion von Vorteil, wenn die gesuchten Spezies langlebiger sind, als das Leuchten des Plasmas. Das Plasmaleuchten stört dann nicht, weil die Detektion der Spezies ausreichend zeitlich versetzt erfolgen kann.

Abb. 28 zeigt ein mit PLIF aufgenommenes Spektrum. Das Plasma wurde hierfür bei einem Druck von 120 mbar in einer Mischung aus 17% Ammoniak und 83% Argon erzeugt. Zur Zündung wurde die Grundwelle (1064 nm) eines Nd:YAG Laser (Continuum Surelite II) in der Messkammer mit einer Linse von 50 mm Brennweite fokussiert. Der Laser erzeugte Pulsenergien von einigen hundert mJ (1,05kV) mit einer Pulsdauer von 5 ns. Etwa 5  $\mu$ s nach dem Laserpuls für die Zündung des Breakdownplasmas erfolgte die Anregung der NH-Fluoreszenz durch den Farbstofflaser und wenige ns danach die Detektion durch die Kamera (5 ns Belichtungszeit). Der Aufbau entspricht Abb. 26, an Position der MSE befindet sich ein im freien Gasvolumen für wenige  $\mu$ s gezündetes Plasma.



**Abb. 28** Ein mit PLIF in einem Laserbreakdownplasma aufgenommenes NH Spektrum. Die Gasmischung bestand aus Argon und Ammoniak.

Das Gesamtsystem lief synchronisiert mit 9,9 Hz über einen Delaygenerator und jeder Messpunkt entspricht einem Mittel über fünf Laserpulse.

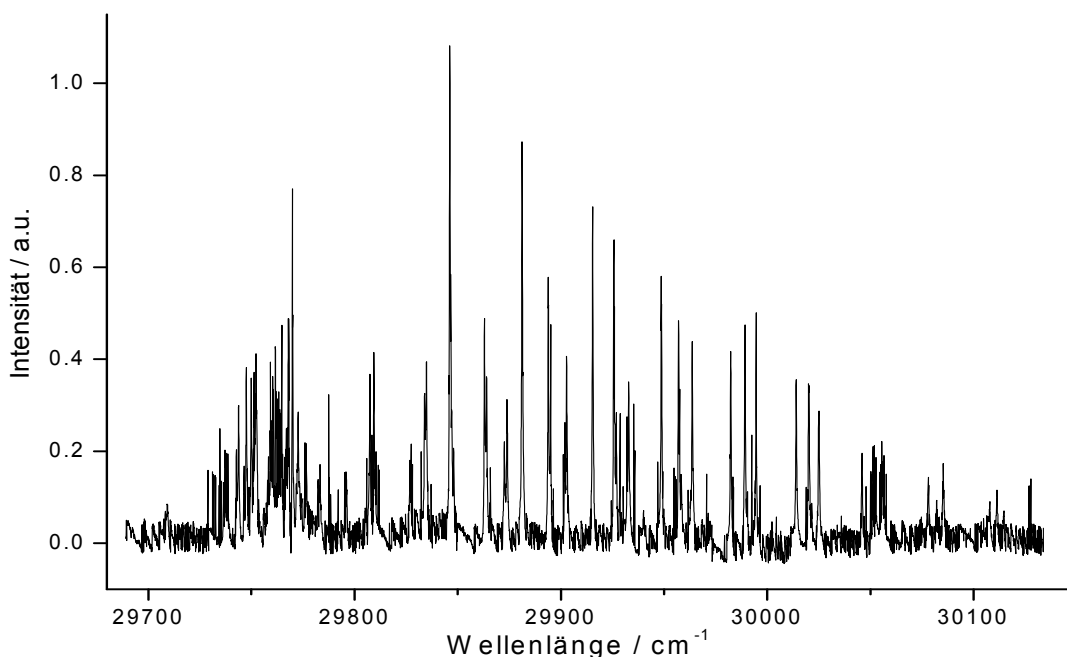


Das Spektrum konnte eindeutig als das von NH identifiziert werden. Hierfür war ein Vergleich mit dem durch das Programm Diatomic [55] simulierten Spektrum in Abb. 16 für die Linienzuordnung sehr nützlich. Bestätigt werden konnte die Zuordnung durch die Daten von Brazier [52].

#### 4.1.1.2 Test: PLIF an NH im Ar/NH<sub>3</sub>-MSE-Plasma

Nach den erfolgreichen Tests der PLIF-Detektion an Breakdownplasma erfolgte der Test an MSE-Plasma.

Hierfür wurde eine MSE, wie beschrieben, in der Kammer platziert und kontaktiert. Das Plasma wurde bei einem Druck von 70 mbar bei einem Strom von 70 sccm NH<sub>3</sub> und 600 sccm Argon gezündet. Die in das System eingekoppelte elektrische Leistung betrug dabei 51 W. Das PLIF-Detektionssystem wurde, mit der Anregungsfrequenz von 13,56 MHz des Plasmas synchronisiert, die ICCD-Kamera wurde mit einer Belichtungszeit von 5 ns betrieben.



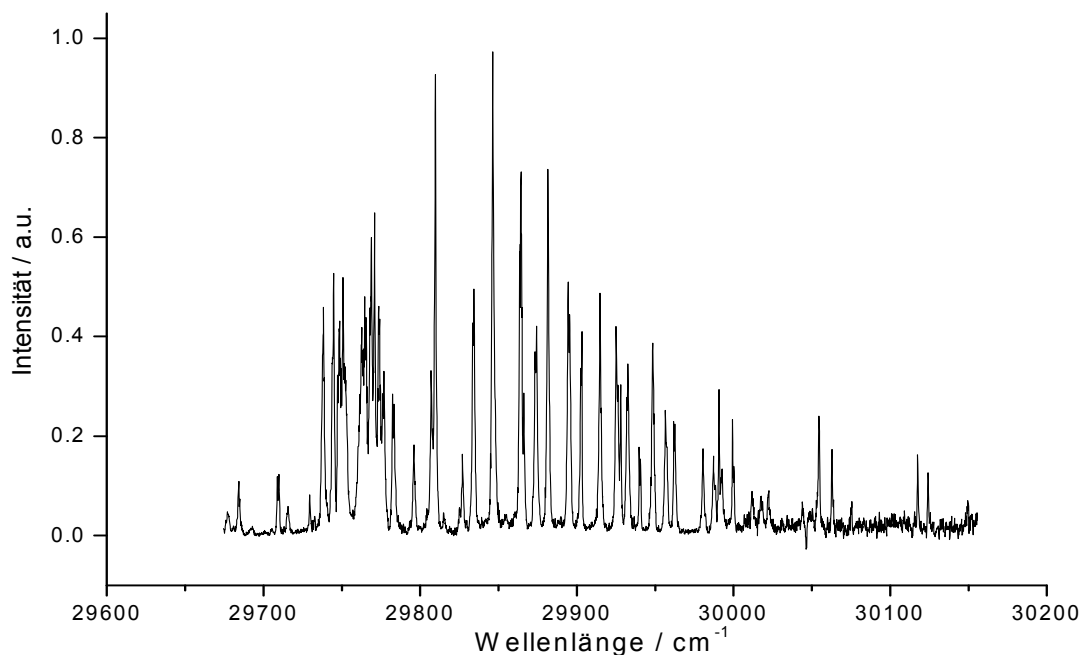
**Abb. 29:** PLIF Spektrum von NH, aufgenommen in einem MSE Plasma in einer Mischung aus Argon/Ammoniak.

Das entstandene Spektrum ist in Abb. 29 zu sehen. Im Vergleich mit dem im Breakdown aufgenommen Spektrum in Abb. 28 sind die weniger ausgeprägten Linien um den Bandenursprung um 29750 cm<sup>-1</sup> zu erkennen und zu kürzeren Wellenlängen hin nimmt die

Intensität der Rotationslinien schneller ab. Dies ist ein Hinweis auf eine erwartungsgemäß höhere Temperatur im Breakdownplasma gegenüber der im MSE-Plasma.

#### 4.1.1.3 Test: PLIF an NH im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-MSE-Plasma

Nach der erfolgreichen Erprobung an Argon/Ammoniak-Mischungen wurden im nächsten Schritt Probemessungen an Mischungen von Stickstoff und Wasserstoff unternommen.

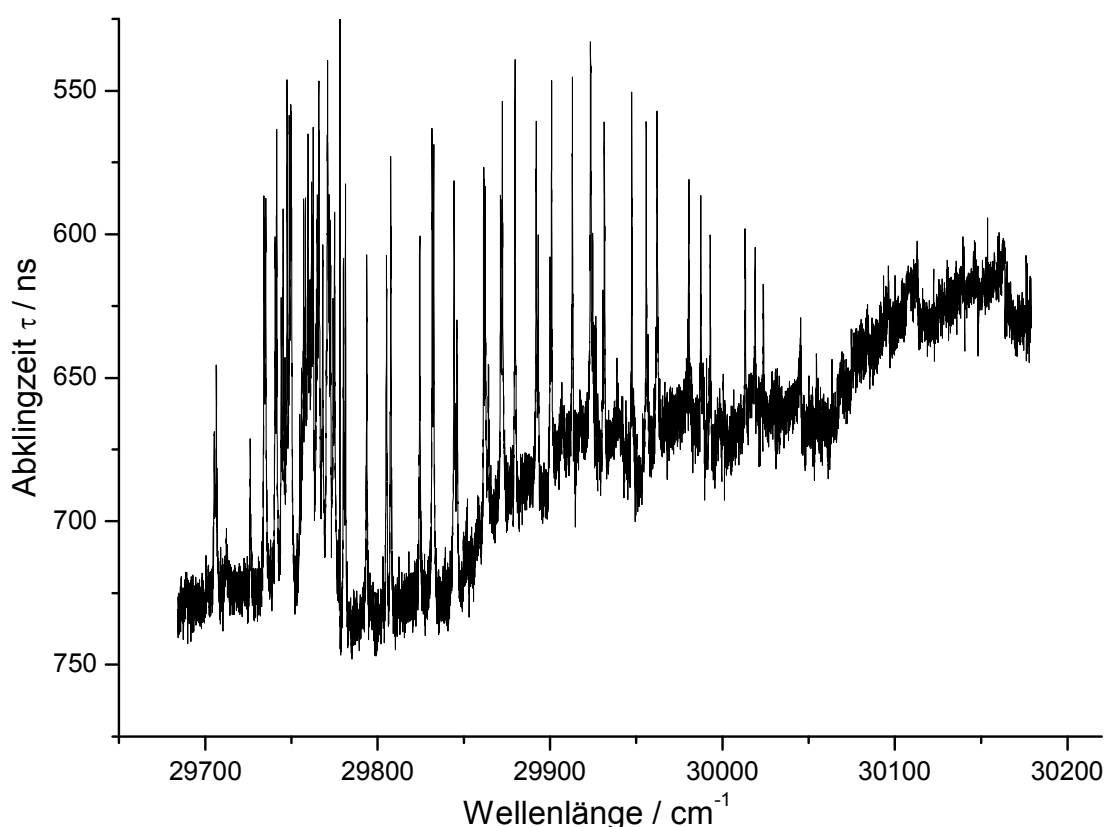


**Abb. 30** Mit PLIF aufgenommenes NH-Spektrum in einem MSE-Plasma in einer N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischung.

Bei einem Fluss von je 20 sccm Stickstoff und Wasserstoff und einem Druck von 20 mbar wurde das Plasma mit einer Leistung von 30 W gezündet. Für die Messung wurden bei jeder Wellenlänge 5 Bilder aufgenommen. Die Verschlusszeit betrug 5 ns bei maximaler Bildverstärkung. Der Detektionslaser wurde etwa 0,25 mm über die MSE geführt. Das unter diesen Bedingungen entstandene NH ließ sich sehr gut mit PLIF detektieren, wie das in Abb. 30 gezeigte Spektrum zeigt.

#### 4.1.1.4 Test: CRDS an NH im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-MSE-Plasma

Nach den erfolgreichen Tests von Fluoreszenzmessungen wurden Testmessungen mit CRDS an MSE-Plasma durchgeführt. Dabei wurde das Spektrum in Abb. 31 aufgenommen.



**Abb. 31** Abklingzeitspektrum von NH in einem N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> MSE-Plasma.

Das Plasma wurde in 20 mbar einer N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischung (ein Fluss von je 20 sccm) bei 30 W eingekoppelter Leistung gezündet. Die Abklingzeiten wurden per linearer Regression bestimmt, je Messpunkt wurden fünf Abklingzeiten gemittelt. Die MSE wurde mit dem Hubtisch so weit es ging in die Kavität hinein gefahren, ohne dass dies die Abklingzeit beeinflusste.

Das RF-Signal des Generators stellte sich, wie im einführenden apparativen Teil erwähnt, als Störquelle heraus. Ein starkes sinusförmiges Signal war dem eigentlichen Messsignal, der Abklingkurve, permanent überlagert. Eine zusätzliche Abschirmung aus Aluminiumfolie konnte diese Störung zum großen Teil entfernen. Dadurch, dass das gesamte Messsystem für die CRDS-Messungen an NH mit der Frequenz des RF-Generators synchronisiert wurde, konnte die übrige Störung weitgehend beseitigt werden, indem die Störung einmalig aufgezeichnet und danach von jeder Messung subtrahiert wurde.

Der Vergleich mit den bisher gezeigten Spektren zeigt, dass auch mit dieser Methode NH detektiert werden kann, wenn die Signalqualität auch deutlich geringer ist als bei PLIF. Für

die NH-Detektion wurde deshalb hauptsächlich PLIF verwendet. Mit CRDS wurden nur einige Absolutwerte gemessen. Diese dienten der Kalibrierung der PLIF-Messungen und der Überprüfung der Korrelation von PLIF- und CRDS-Daten.

#### 4.1.1.5 Test: CRDS an NH im Ar/NH<sub>3</sub>-Breakdownplasma

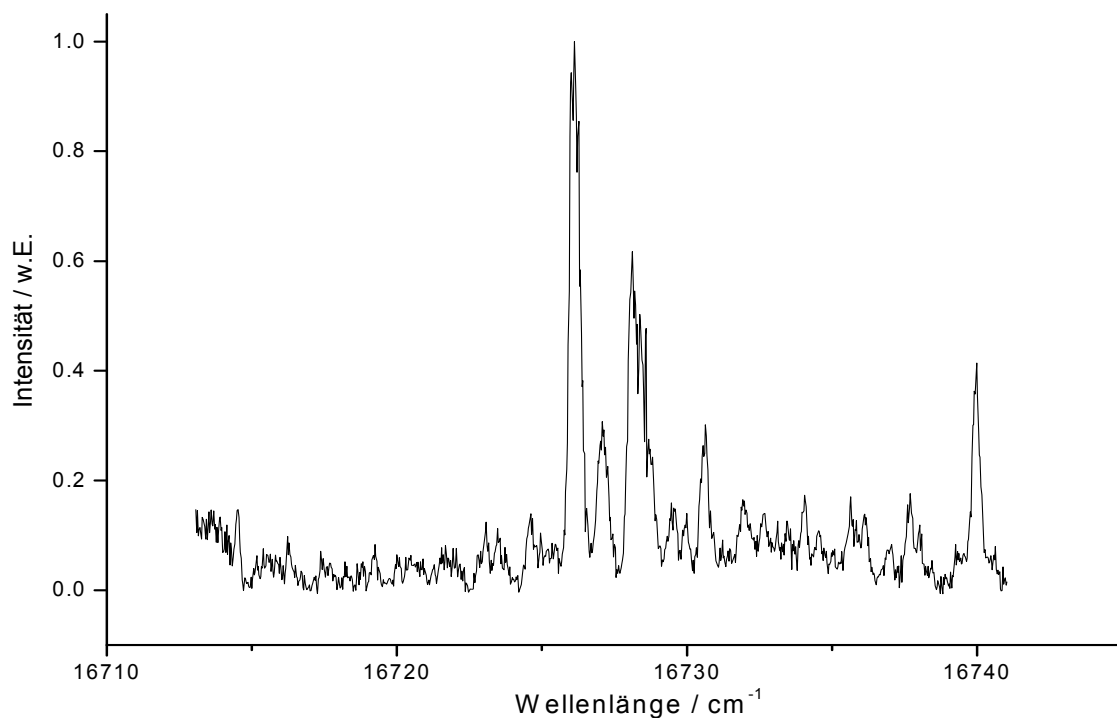
Die Aufnahme von Spektren im Breakdownplasma mit CRDS konnte nicht zufriedenstellend realisiert werden. Durch den notwendigen Laserpuls zur Erzeugung des Breakdownplasmas und das Leuchten des Plasmas selbst wird, trotz der Verwendung eines Filters, der Detektor überlastet, so dass in er nicht in der Lage war, das CRDS-Signal wiederzugeben.

#### 4.1.2 Testmessungen NH<sub>2</sub>

Versuche, im Breakdown Plasma CRDS-Messungen durchzuführen, erwiesen sich bereits bei Versuchen an NH als wenig vielversprechend, da das Eigenleuchten des Plasmas trotz Filter den Detektor überlastet. Es wurde daher für NH<sub>2</sub> auf diese Versuche verzichtet und CRDS nur am MSE-Plasma getestet.

##### 4.1.2.1 Test: PLIF an NH<sub>2</sub> im Ar/NH<sub>3</sub>-Breakdownplasma

Die Detektion von NH<sub>2</sub> wurde zunächst, wie schon für NH durchgeführt, an einem Breakdownplasma getestet. Analog zum in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebenen Experiment an NH wurde hierfür ein Nd:YAG Laser (1064 nm) in 24 mbar Ammoniak fokussiert, wodurch ein Plasma gezündet wurde. Das im Breakdownplasma entstandene NH<sub>2</sub> wurde dann mit dem PLIF-System detektiert. Das daraus resultierende Spektrum ist in Abb. 32 zu sehen. Die starken Linien lassen sich eindeutig dem NH<sub>2</sub>-Radikal zuordnen [57],[58]. Eine Detektion von NH<sub>2</sub> ist mit PLIF also möglich.



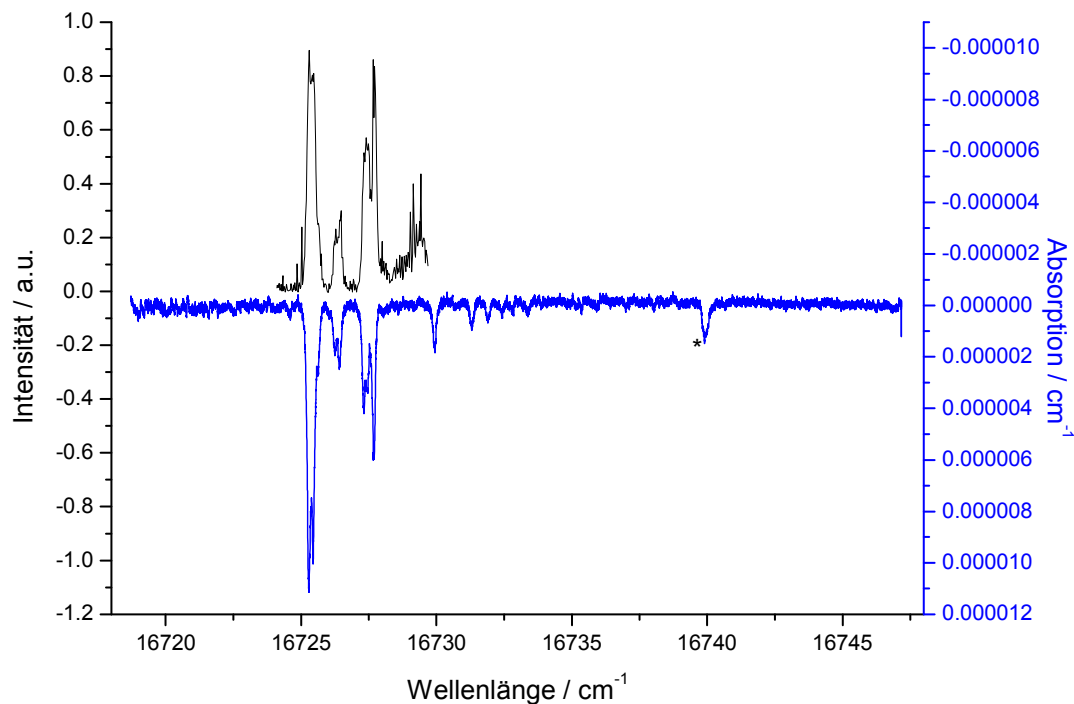
**Abb. 32:** PLIF-Spektrum von in einem Breakdownplasma in Ammoniak erzeugtem  $\text{NH}_2$ .

#### 4.1.3 Test: PLIF an $\text{NH}_2$ im $\text{Ar}/\text{NH}_3$ -MSE-Plasma

Der Kammer werden 20 sccm Ammoniak und 80 sccm Argon zugeführt, das Plasma brennt bei 30 W Leistung. Die Messung von  $\text{NH}_2$  im MSE-Plasma durch PLIF gestaltete sich aufgrund der Fluoreszenzeigenschaften von  $\text{NH}_2$  als schwierig. Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_L$  von  $\text{NH}_2$  ist mit 10  $\mu\text{s}$  sehr groß [61]; es wird also im Vergleich zur  $\text{NH}$ -Fluoreszenz ( $\tau_L = 400\text{-}450\text{ ns}$  [62]) nur ein kleiner Lichtstrom ausgesendet. Das Eigenleuchten des Plasmas bildet deshalb einen starken Hintergrund, von dem sich das eigentliche Messsignal nur schwach abhebt. Abb. 33 zeigt den gemessenen Teil des Spektrums und zum Vergleich darunter die absorptionsspektroskopische (CRDS) Aufnahme. Das Absorptionsspektrum wurde, wie im nächsten Abschnitt 4.1.4 beschrieben, aufgenommen.

Die Aufnahme des PLIF-Spektrums gelang unter folgenden, für das System extremen, Bedingungen: Das System wird über das Oszilloskop mit der Anregungsfrequenz des Plasmas synchronisiert, indem es auf das Signal des Plasmagenerators getriggert wird (Prinzip siehe Abb. 27). Die Wiederholrate wird durch einen Holdoff im Oszilloskop von 17,6 ms auf ca. 57 Hz eingestellt und bei jeder Wellenlänge werden 100 Aufnahmen akkumuliert.

Die Verschlusszeit des Bildverstärkers der Kamera beträgt 5 ns (Geräteminimum), die Verstärkung ist maximal. Der Auslösezeitpunkt der Kamera wurde so kurz hinter den Laserpuls gelegt, wie der Laserjitter es erlaubte.

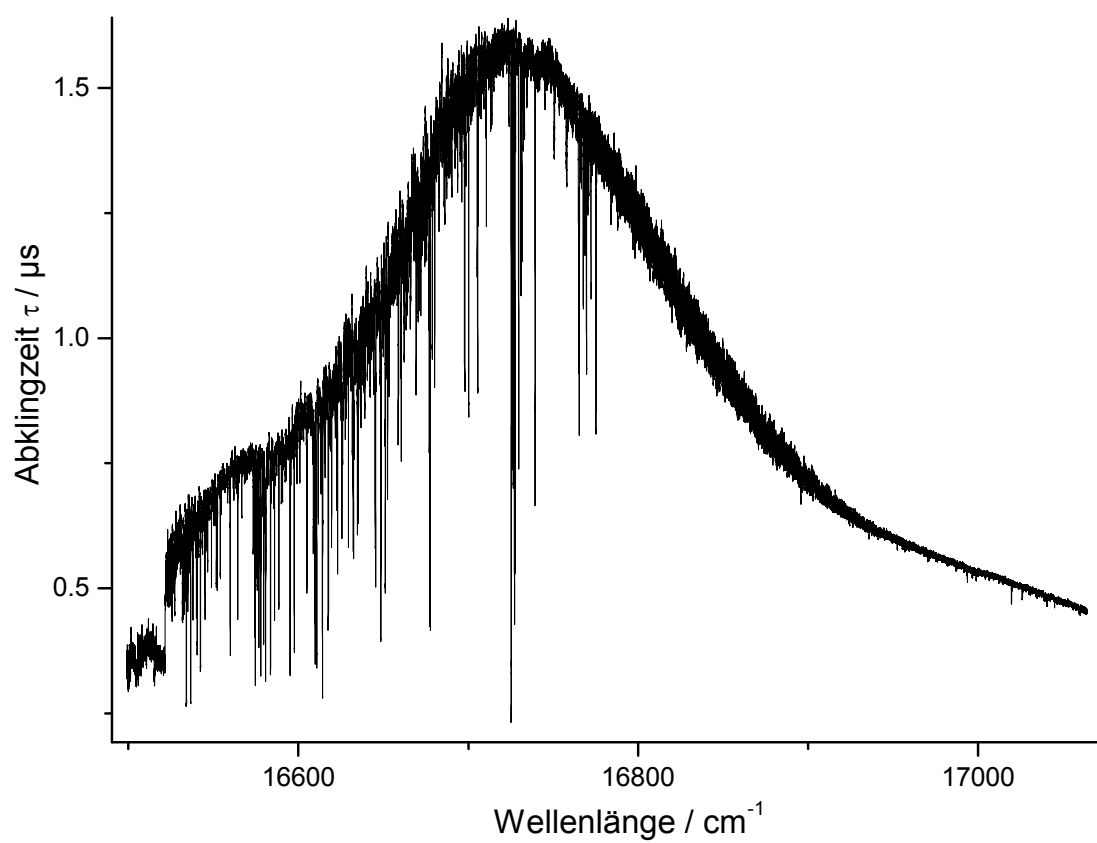


**Abb. 33** Mit PLIF aufgenommenes Spektrum (oben) im MSE Plasma und CRDS Spektrum (unten). Die markierte Linie (\*) wurde für die Dichtebestimmung vermessen.

Durch die kurze Belichtungszeit wird ausgenutzt, dass das Verhältnis von Fluoreszenz zum Plasmaleuchten direkt nach der Laseranregung maximal ist, eine längere Belichtungszeit würde dieses Verhältnis verschlechtern. Die hohe Wiederholrate minimiert die Akkumulationszeit und dadurch das Eigenrauschen der Kamera.

#### 4.1.4 Test CRDS an $\text{NH}_2$ im $\text{Ar}/\text{NH}_3$ -MSE-Plasma

Das Übersichtsspektrum in Abb. 34 wurde mit CRDS aufgenommen. Bei den gleichen Bedingungen wie im vorigen PLIF-Experiment finden sich über einen großen Spektralbereich verteilt viele Absorptionslinien. Für die Messung wurden die LosGatos-Spiegel mit einer Zentralwellenlänge von 640 nm verwendet, die ursprünglich für Messungen an Sauerstoff gedacht waren. Die Reflektivität ist im gegebenen Spektralbereich daher etwas niedriger und daher die Abklingzeiten entsprechend kürzer. Die Abklingkurven wurden in Echtzeit linear angepasst.



**Abb. 34** Mit CRDS zur Übersicht aufgenommenes NH<sub>2</sub>-Abklingzeitspektrum.

## 4.2 Bestimmung der Abstandsauflösung des CRDS-Aufbaus

Wie beschrieben, kann die MSE quer zur optischen Achse der Kavität bewegt werden, so dass das Licht in verschiedenen Höhen über der MSE passiert. Der in der Kavität umlaufende Strahl ist jedoch nicht unendlich schmal, dies begrenzt die Ortsauflösung quer zur optischen Achse. Die Geometrie der Kavitätsmoden und ihre Berechnung wurden in Abschnitt 2.3.2.3 beschrieben. Wie die Ausdehnung minimiert wird und die entsprechende experimentelle Bestimmung vor sich geht, soll im Folgenden erläutert werden.

Um die minimale Strahlausdehnung zu erhalten, muss sich das Licht möglichst präzise auf der optischen Achse befinden. Dies wird durch den Einsatz von Lochblenden zwischen den Spiegeln erreicht. Dadurch ist die freie Apertur der Spiegel auf den Durchmesser der Blenden reduziert, also auf 1 bis 1,5 mm gegenüber 12 oder 25 mm. Die Abklingzeit wird unter diesen Bedingungen optimiert und danach die Strahlausdehnung über der MSE gemessen. Wie in Gl. 2.29 gezeigt, ist die Geometrie der Kavitätsmoden abhängig vom Spiegelabstand und der Krümmung der Spiegel, aber nicht von deren Apertur, also auch nicht von den in die Kavität eingebrachten Blenden. Diese dienen lediglich der Justage und dem Schutz der Spiegel vor Verschmutzung.

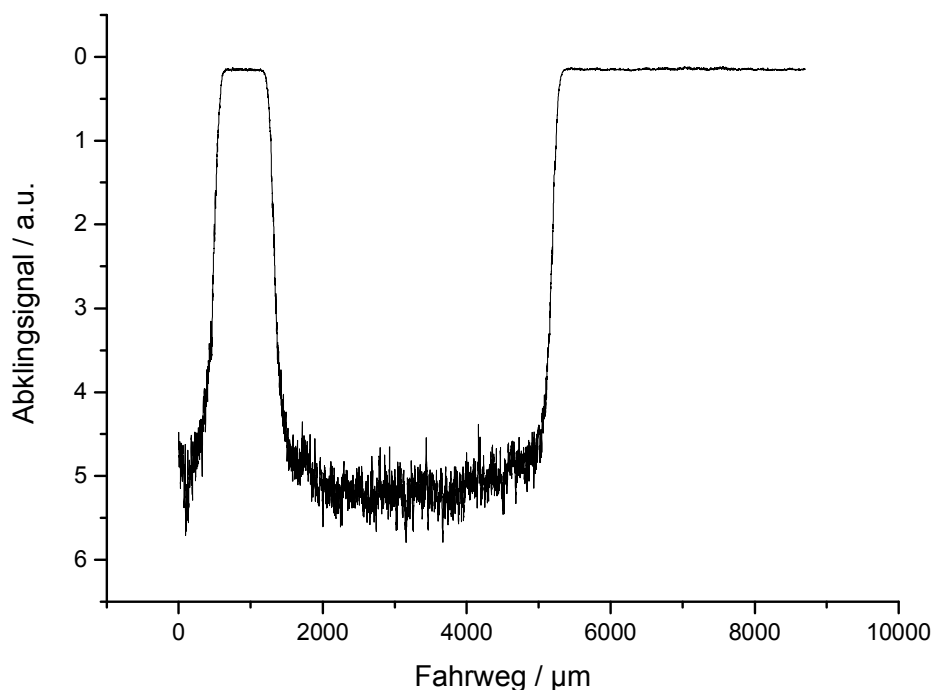
Zur Messung wurde ein 0,055 mm starker Draht parallel etwa 5 mm über der MSE angebracht, so dass MSE und Draht sich zusammen bewegen. Der Draht wurde dafür in ein U-förmiges Stück Kunststoff eingespannt und die Konstruktion auf die MSE gestellt.

Die Messung erfolgte, indem der Hubtisch den gesamten Aufbau mit gleich bleibender Geschwindigkeit aus der untersten bis in die oberste Position bewegte und gleichzeitig Abklingkurven bei einer festen Wellenlänge aufgenommen wurden. Die Abklingkurven wurden jeweils integriert und das Integral gegen den Fahrweg aufgetragen, wie in Abb. 35 gezeigt. Die erste Bande tritt auf, wenn der Draht die Abklingkurve stört, also den Strahl blockiert. Die zweite Blockade tritt auf, wenn MSE und der Unterbau in den Strahl gefahren sind. Aus der Breite der Bande (also der Länge des zurückgelegten Weges) und dem Durchmesser des Drahts wird die aktive Breite der Kavitätsmoden über der MSE errechnet. Wie gezeigt wird, haben die verschiedenen verwendeten Kavitätskonfigurationen eine laterale Auflösung von etwa 1 mm.



#### 4.2.1 Höhenauflösung einer Kavität ohne eingefügte Blenden

Hierfür wurde eine Kavität mit einem Spiegelabstand von 25 cm aus zwei Spiegeln mit je 200 mm Krümmungsradius (ohne Blenden im Aufbau) erstellt und wie im vorherigen Abschnitt besprochen, vermessen. Die zugehörige Messkurve ist in Abb. 35 dargestellt. Der Strahlradius  $w_0$  bzw.  $w_{1,2}$  der  $TEM_{00}$ -Mode errechnet sich nach Gln. 2.28 und 2.29 zu  $222\text{ }\mu\text{m}$  an den Spiegeloberflächen und zu  $136\text{ }\mu\text{m}$  an der Strahltaille. Die tatsächliche Ausdehnung der Moden in der Kavität ist größer, da auch höhere TEM-Moden angeregt sein können und die gesamte Ausdehnung der als Gaußstrahl behandelten Moden größer ist als der errechnete Gaußradius, welcher nur die Strecke bis zur Abnahme der Intensität auf  $1/e$  des Maximalwerts bezeichnet. Außerdem kann es sein, dass der Laserstrahl in der Kavität nicht exakt auf der optischen Achse verläuft, sondern quasi um die Achse präzidiert, d.h. nach jedem KavitätsUmlauf an einer etwas anderen Stelle auf dem Spiegel ankommt. Nach einer bestimmten Zahl von Umläufen wiederholt sich das Muster. Insgesamt bilden die Wege, die der Strahl nimmt, dabei ein Hyperboloid.



**Abb. 35** Messkurve zur lateralen Auflösung von CRDS.

Gemessen ergibt sich am Fuß der Bande eine Breite von etwa  $1200\text{ }\mu\text{m}$ . Die durch den Draht signifikant beeinflussbare Ausdehnung der Mode ist also etwa die Differenz dieses Wertes

zum Durchmesser des Drahts. Für diesen Aufbau ergeben sich demnach Werte von ca. 1150  $\mu\text{m}$ . Für die Absorptionsmessung stellt dieser Wert ein Anhaltspunkt für die laterale Empfindlichkeit der Messung dar. Innerhalb dieses Bereichs von 1150  $\mu\text{m}$  hat ein Verlust einen deutlichen Einfluss auf die Abklingzeit.

#### 4.2.2 Höhenauflösung einer Kavität mit eingefügten Blenden

Ein zum vorherigen Aufbau äquivalentes Experiment, jedoch mit wenige mm vor den Spiegeln montierten 1,5 mm Lochblenden, ergab den gleichen Wert von 1150  $\mu\text{m}$ . Der Einfluss der Blenden ist also erwartungsgemäß nicht feststellbar.

#### 4.2.3 Höhenauflösung einer asymmetrischen Kavität mit eingefügten Blenden

Für einige Experimente wurde ein asymmetrischer Aufbau aus zwei Spiegeln mit unterschiedlichen Krümmungsradien verwendet. Der Spiegelabstand betrug dabei 19 cm und die Krümmung der Spiegel 200 bzw. 6000 mm, die gemessene Ausdehnung der Kavitätsmode über der MSE betrug hier etwa 1000  $\mu\text{m}$ . Eine 1,5 mm Lochblende war dabei nur vor dem Spiegel mit kleinerem Radius montiert. Die theoretischen Werte für  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_0$  betragen 404, 92 und 90  $\mu\text{m}$ . Die Ausdehnung nimmt also sowohl theoretisch als auch praktisch ab.

### 4.3 Bestimmung der Plasmaausdehnung mit PLIF

Cavity Ring-Down-Messungen sind integrale Messungen entlang des optischen Weges zwischen den zwei Spiegeln. Das Ergebnis spiegelt also den Mittelwert der Absorption entlang des Spiegelabstands  $d$  wider. Die MSE ist in den Experimenten wesentlich kleiner als die verwendeten Kavitäten. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die räumliche Verteilung der im Plasma erzeugten Radikale in ihren Dimensionen in etwa in der Größe der MSE bewegt. Die Bestimmung dieser Größe für das NH-Radikal wurde mit PLIF für die verwendeten Gasgemische  $N_2/H_2$  und  $Ar/NH_3$  durchgeführt. Zur Vereinfachung wurde dabei angenommen, dass es eine Absorptionsstrecke  $L$  über der MSE gibt, in der sich die Radikale aufhalten, und dass auf dem übrigen Weg  $d-L$  der Kavität keine Radikale vorhanden sind. Die mittlere Radikaldichte  $N$  über der MSE ist dann die experimentell ermittelte mittlere Dichte über die volle Kavitätslänge  $N_d$  multipliziert mit einem Faktor  $L/d$ :

$$N = N_d \frac{L}{d} \quad (4.1)$$

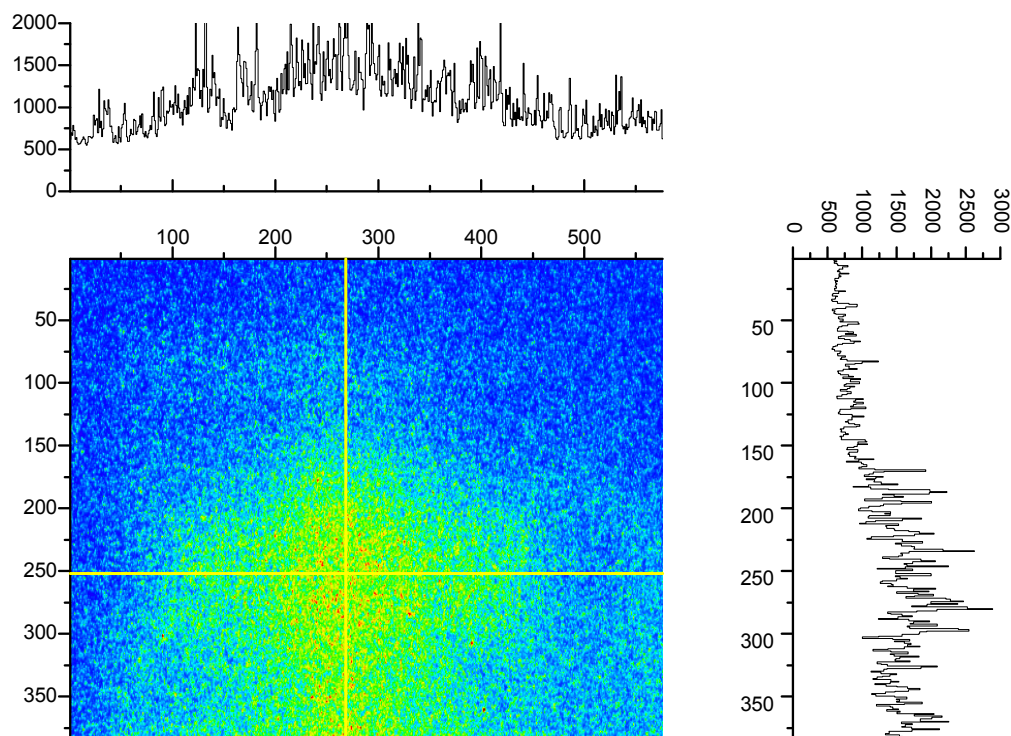
Bei reiner Diffusion ist die Verteilung der Radikale in der xy-Ebene in gleichem Maße ausgebreitet wie entlang der z-Achse. Aufgrund der im Plasma erzeugten Wärme ist aber davon auszugehen, dass zusätzlich zur Diffusion konvektiver Transport stattfindet. In der Folge sollten dadurch die Dichtegradienten in z-Richtung etwas gestreckt und in x- und y-Richtung etwas gestaucht sein.

Die Dichteverteilung der  $NH_2$ -Radikale in der xy-Ebene über der MSE ließ sich wegen der schlechten Fluoreszenzeigenschaften nicht mit PLIF bestimmen. Durch einen Vergleich der experimentellen Daten für das NH-Radikal mit den vorhandenen Daten für das  $NH_2$ -Radikale soll daher diese Größe abgeschätzt werden. Aufgrund der in den folgenden Abschnitten mit CRDS beobachteten Dichteverteilungen von  $NH_2$  entlang der z-Achse, welche eine viel langsamere Abnahme zeigt als die Verteilung von NH, ist davon auszugehen, dass die Lebensdauer der  $NH_2$ -Radikale größer als die der NH-Radikale ist. In den Abschnitten 4.6.1 und 4.8.1 wurde für die  $NH_2$ -Dichte eine Abnahme auf etwa 75% über eine Strecke von 4 mm gefunden. Für das NH-Radikal unter vergleichbaren Bedingungen (Abschnitt 4.7.2) eine

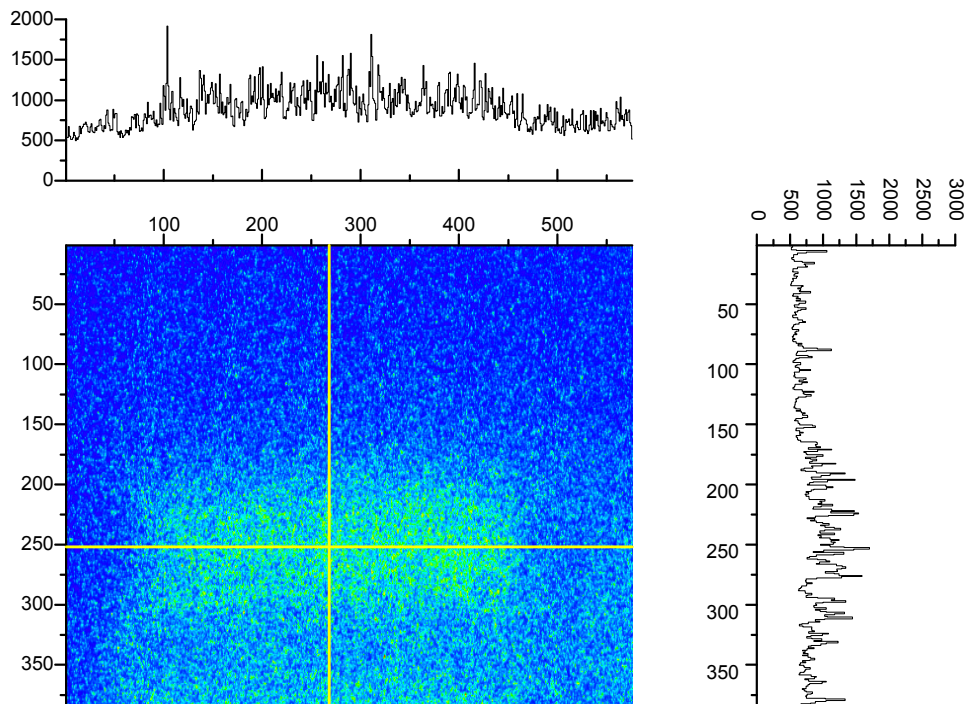
Abnahme auf 30% über eine Strecke von 4 mm. Entsprechend sollten sie sich daher auch über eine größere Fläche in der xy-Ebene verteilen als die NH-Radikale.

Abb. 36 - Abb. 39 zeigen PLIF-Bilder, mit deren Hilfe sich die Ausbreitung von NH über der MSE entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers bestimmen lässt. Als Längenskala kann das Plasmaleuchten in den Bildern ohne Fluoreszenz dienen, welches die Struktur der MSE abbildet. Der Abstand der Elektrodenmitten beträgt  $1350\text{ }\mu\text{m}$ ; in Abb. 37 ergibt sich daraus eine Längenskala von  $17\text{ }\mu\text{m}$  und in Abb. 39 von  $15\text{ }\mu\text{m}$  pro Pixel. Aus dem Vergleich der Aufnahmen geht die räumliche Ausbreitung hervor. Im Weiteren wird mit einer Ausdehnung der NH-Radikaldichte von 1 mm über den Rand der Elektrode hinaus gerechnet. Für die Absorptionsstrecke  $L$  ergibt das zusammen mit der Breite der MSE von 7 mm den Wert von 9 mm.

Die in z-Richtung mit CRDS gemessenen Dichtegradienten von NH und  $\text{NH}_2$  zeigen eine viel schnellere Abnahme der NH-Dichte. Unter den vorliegenden Bedingungen werden die NH-Radikale im Mittel nicht so weit transportiert wie die  $\text{NH}_2$ -Radikale. Der Verlauf der Gradienten ist erwartungsgemäß nicht-linear. Für eine Abschätzung genügt jedoch bereits die Betrachtung eines kurzen Teilstücks der jeweiligen Messkurve.



**Abb. 36** PLIF-Aufnahme im  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Plasma, gut zu erkennen die NH-Fluoreszenz, der Laser passiert vertikal durch das Bild (Koordinaten in Pixeln). Die beiden Graphen entsprechen den eingezeichneten Schnittlinien im Bild.

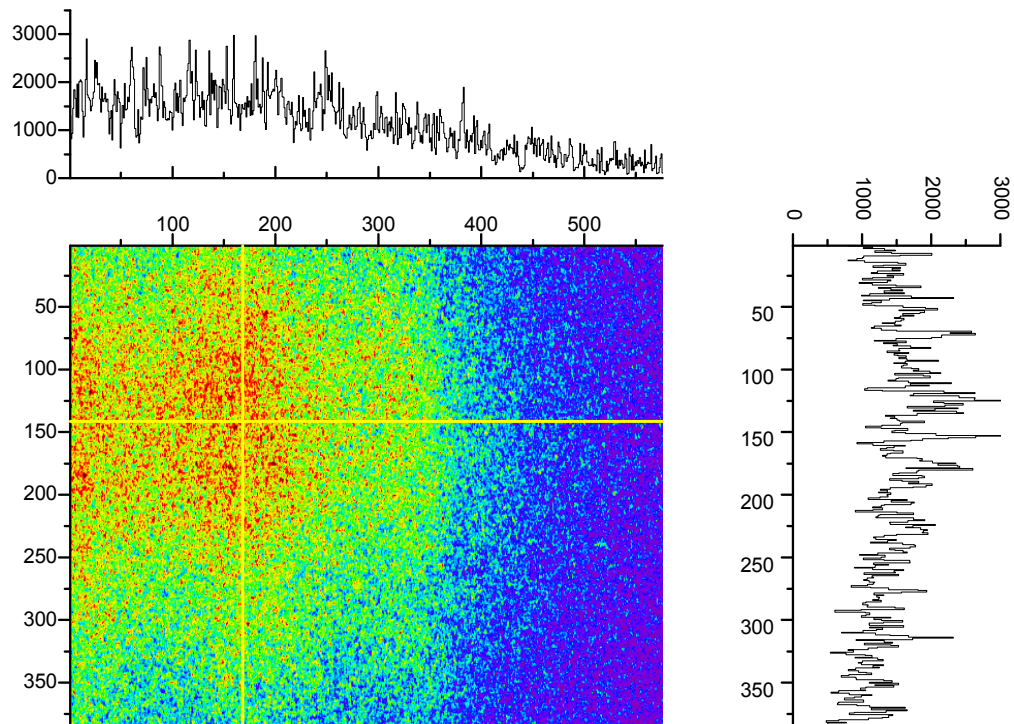


**Abb. 37** Entsprechend Abb. 36, aufgenommen bei einer nichtresonanten Wellenlänge, das Plasmaleuchten ist gut zu erkennen.

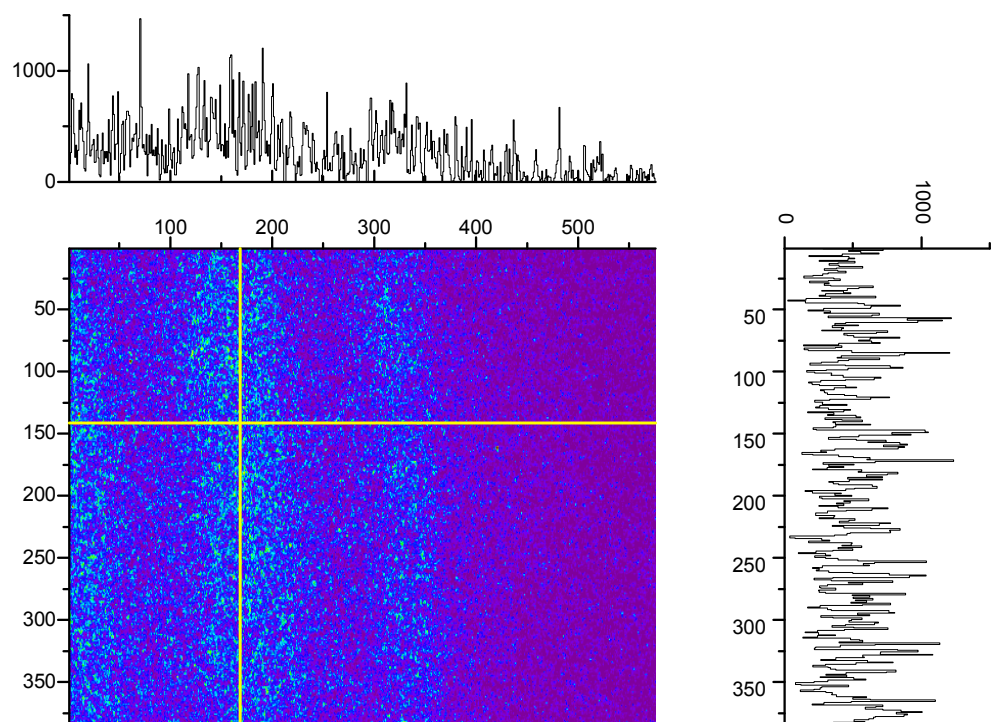
Der Verlauf des  $\text{NH}_2$ -Dichtegradienten entlang der  $xy$ -Ebene wird nicht in demselben Verhältnis zum Verlauf des  $\text{NH}$ -Dichtegradienten stehen, wie es in  $z$ -Richtung der Fall war. Zudem ist auch in der  $xy$ -Ebene ein nicht-linearer Verlauf zu erkennen. Aufgrund dieser Überlegung wird eine etwas größere Ausbreitung als die 9 mm der  $\text{NH}$ -Dichte angenommen. Beim Vergleich der verschiedenen Dichten von  $\text{NH}/\text{NH}_2$  muss dies bedacht werden. Soweit nicht anders angegeben, sind alle ermittelten Dichten auf eine Absorptionsstrecke  $L$  von 10 mm mit homogener Dichteverteilung normiert. Nimmt man an, dass sich die Dichteverteilungen in den durchgeführten Untersuchungen in ihrer Ausbreitung nur um jeweils wenige mm unterscheiden, so sind dadurch die Absolutwerte vergleichbar.

Die in Abb. 36 und Abb. 37 gezeigten Aufnahmen wurden in einem bei 30 W brennenden Plasma aus einer Mischung von gleichen Teilen  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  bei 30 mbar aufgezeichnet. Der Abstand des Laserstrahls zur Elektrode betrug 0,2 mm.

In Abb. 38 und Abb. 39 sind entsprechende Aufnahmen aus einem Plasma in einer Mischung aus 10%  $\text{NH}_3$  und 90% Ar bei 70 mbar gezeigt. Das Plasma brannte bei einer Leistung von 51 W.



**Abb. 38** PLIF-Bild einer NH-Messung in einem Ar/NH<sub>3</sub>-Gemisch entsprechend Abb. 36, der Laser passiert horizontal durch das Bild.

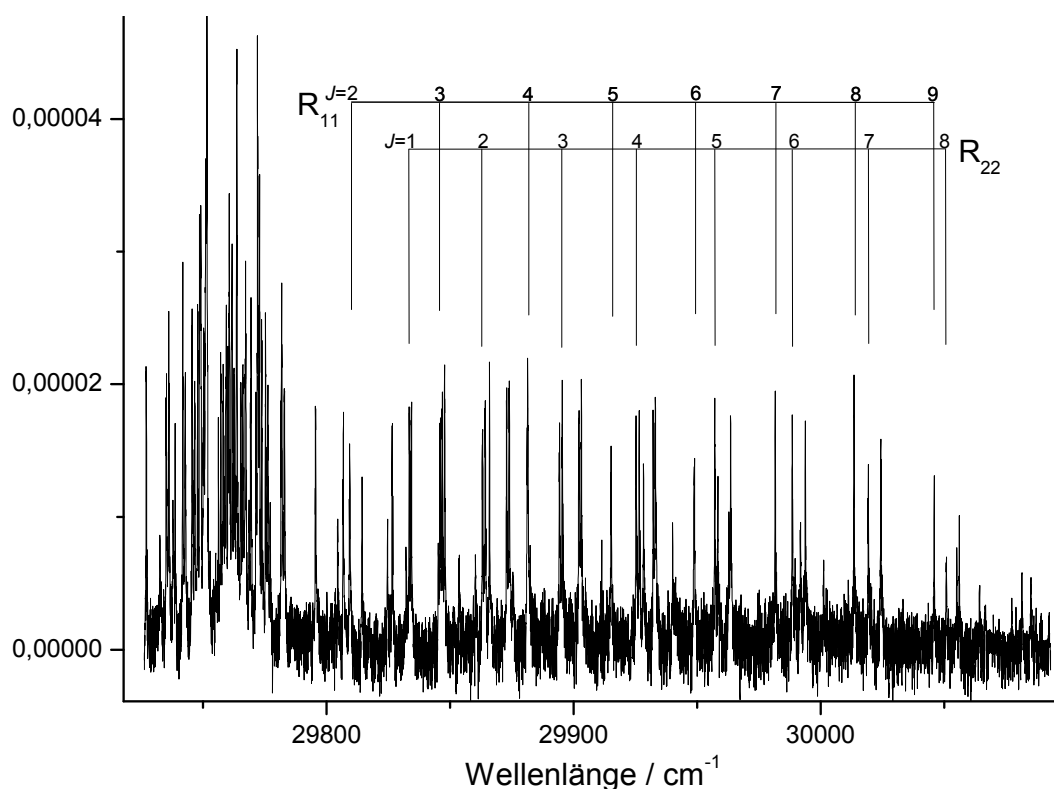


**Abb. 39** Entsprechend Abb. 38, aufgenommen ohne Fluoreszenz.

## 4.4 Temperatur- und Dichtebestimmung von NH

### 4.4.1 Bestimmung der Temperatur von NH

Zur spektroskopischen Bestimmung der Dichten von NH bzw.  $\text{NH}_2$  wird neben den Absorptionsquerschnitten die Temperatur der untersuchten Spezies benötigt. Diese wird mit einem Boltzmann-Plot ermittelt.



**Abb. 40** CRD-Spektrum zur Bestimmung der mittleren Rotationstemperatur und Dichte von NH in einer  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Mischung.

Bei den in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Bedingungen (je 20 sccm  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  bei 20 mbar und 30 W eingekoppelte Leistung) wurde das in

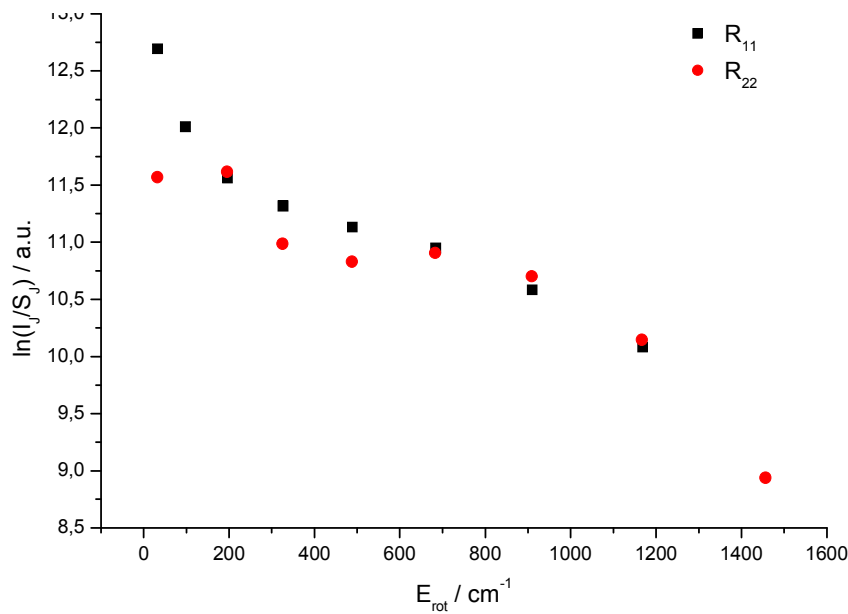
Abb. 40 gezeigte Spektrum aufgenommen. Wie bei den in Abschnitt 4.7.1 beschriebenen abstandsabhängigen Messungen wurde der Strahl zwischen den Spiegeln mit 1 mm Lochblenden eingengt. Die Messung fand 0,1 mm oberhalb der MSE statt. Die Rohdaten wurden mit einem nicht-linearen Fitalgorithmus ausgewertet.

Die für die Rotationszweige  $R_{11}$  und  $R_{22}$  des Übergangs  $A \leftarrow X(0,0)$  bestimmten Signalhöhen  $I_J$  wurden entsprechend der Gleichung



$$\ln \frac{I_J}{S_J} \sim -\frac{E_{\text{rot}}}{kT_{\text{rot}}} + \text{const.} \quad (4.2)$$

in einem Diagramm  $\ln(I_J/S_J)$  gegen  $E_{\text{rot}}$  aufgetragen [63]. Die Linienpositionen und die Rotationsenergien  $E_{\text{rot}}$  der Rotationsniveaus  $J'$  des unteren Zustands wurden von Brazier bestimmt [12], die Hönl-London Faktoren  $S_J$  lassen sich nach Schadee berechnen [64] (siehe Anhang 6.3.1.1). Das Ergebnis ist in Abb. 41 dargestellt. Die Steigung der eingetragenen Werte wird per Regression bestimmt und entspricht  $-1/kT_{\text{rot}}$ . Es wird daraus die Rotationstemperatur erhalten. Für  $R_{11}$  ( $J=2,4-10$ ) wird eine Temperatur von 883 K (-121 / +160) und für  $R_{22}$  ( $J=1-8$ ) eine Temperatur von 754 K (-109 / +118) festgestellt. Damit erhält man für den Vibrationsgrundzustand eine mittlere Rotationstemperatur von  $820 \pm 130$  K.



**Abb. 41** Boltzmann-Plots zur Bestimmung der Rotationstemperatur  $R_{11}$ -Zweig und  $R_{22}$ -Zweig.

Im Spektrum sind neben den Linien der starken (0,0)-Bande auch einige Linien der (1,1)-Bande, weniger stark, aber gut identifizierbar, zu sehen, nämlich  $R_{11}$   $J=5,6,7,8$ ;  $R_{22}$  ( $J=3,4,5$ ),  $R_{33}$  ( $J=2,3,4,5$ ). Es ergibt sich für diese angeregte Vibration durch entsprechende Auswertung die niedrigere Rotationstemperatur von  $470 \pm 145$  K. Die Besetzungsverteilung der angeregten Schwingung ist offenbar schon stärker relaxiert als die des Schwingungsgrundzustands.



#### 4.4.2 Bestimmung der mittleren Teilchendichte von NH im MSE Plasma

Zusammen mit der im vorherigen Abschnitt bestimmten Rotationstemperatur  $T_{\text{rot}}$  lässt sich aus der integrierten Absorbanz  $A_{\text{int}}$  einer der Rotationslinien und dem integrierten Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{int}}$  des Übergangs die Dichte der absorbierenden Teilchen in diesem Quantenzustand und daraus dann die Gesamtteilchendichte im Plasma berechnen. Dazu wurde hier die  $R_{11}(J=2)$  Linie der (0,0)-Bande bei  $29809,82 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Zunächst wurde damit die mittlere Teilchendichte der NH-Radikale im Zustand  $X^3\Pi(v=0, N=1, J=2, F_1)$  zu  $6,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt.

Der Anteil dieser Dichte an der Gesamtmenge ist durch die Besetzungsverteilung im NH gegeben. Für die durchgeführte Berechnung wurde von einer Boltzmannverteilung entsprechend der im vorangegangenen Abschnitt bestimmten Rotationstemperatur ausgegangen. Die Rotationstemperatur von 820 K wurde dabei als Temperatur des Gesamtsystems angenommen. Die vollständige Rechnung findet sich im Anhang 6.3.1. Die mittlere Dichte von NH unmittelbar oberhalb der MSE beträgt  $4,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Zuletzt muss noch beachtet werden, dass Absorption nicht über die gesamte Länge  $d$  des Resonators stattfindet, sondern nur über etwas mehr als der Breite der MSE, also etwa auf einer Länge  $L$  von 9 mm. Für die Dichte direkt über der MSE muss also noch der Faktor  $d/L = 22 \text{ cm}/0,9 \text{ cm} = 24,44$  berücksichtigt werden. Die NH-Dichte beträgt dann folglich  $1,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

## 4.5 Versuchsplanung und Diskussion der Plasmaparameter für die Messung von $\text{NH}_2$

Das für diese Untersuchungen verwendete Plasma ist durch einige veränderliche und einige konstante Parameter charakterisiert. Man erwartet folglich, dass sich Änderungen der Parameter auch auf die Erzeugung von  $\text{NH}_x$ -Radikalen auswirken. Wie sich zeigen wird, ist das auch der Fall. Diese Abhängigkeiten zu untersuchen ist ein Hauptbestandteil dieser Arbeit.

Zunächst muss noch erwähnt werden, dass zwar die Dichten der Radikale gemessen werden können, nicht jedoch die eigentliche Produktionleistung des Plasmas. Durch stetigen Zu- und Abfluss, durch Diffusion und Konvektion sowie durch die gleichzeitige Erzeugung und Abreaktion der Radikale stellt sich am Messort jeweils ein Gleichgewicht ein. Eine große Dichte kann z.B. durch kleine Verluste oder große Produktion entstehen.

Wie gezeigt wird, sind die untersuchten Einflüsse durch Parameter, welche Stofftransport durch Diffusion und Konvektion beeinflussen, primär Druck und Temperatur, klein. Größere Änderungen in der Geschwindigkeit und Art der Abbaureaktionen von  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  sind hauptsächlich durch die unterschiedlichen verwendeten Gase zu erwarten. Obwohl die tatsächlichen Produktflüsse nicht genau bestimmbar sind, so zeigen die gemessenen Werte doch an, welche Bedingungen die günstigsten sind.

Die in den Versuchen variablen Parameter sind:

- die eingesetzten Gase
- deren relative Anteile bzw. das Mischungsverhältnis  $n$
- der Druck  $p$  und
- die eingesetzte elektrische Leistung  $P$

Die MSE ist auf einem Kühlblock angebracht. Die dort fest eingestellte Temperatur ist prinzipiell auch ein veränderlicher Parameter. Sie sollte aber bei den betrachteten Bedingungen keinen Einfluss haben und wurde daher auch nicht weiter untersucht.

Eine interessante Einflussgröße auf die Radikalkonzentration ist auch der Abstand  $z$  von der MSE zur Laserstrahlachse. Dieser hat zwar keinen Einfluss auf das Plasma, die Zusammensetzung des Plasmas kann so aber ortsabhängig analysiert werden. Unveränderliche Parameter sind die MSE selbst, d.h. ihre Abmessungen und ihr Material sowie die Umgebung, in der sie sich befindet. Man erhält also einen großen Parameterraum, der sich kaum vollständig untersuchen lässt. Einige Parameter unterliegen auch apparativen bzw. physikalisch begründeten Einschränkungen:

Der Druck in der Kammer lässt sich nicht beliebig einstellen, sowohl, weil das Plasma nicht bei beliebigem Druck stabil bzw. lokal brennt, als auch, weil durch Gaszuführung und Abführung die Druckeinstellung technisch bedingt nur in einem begrenzten Bereich möglich ist.

Bei dynamischer Druckregelung, d.h. bei gleichzeitigem Zu- und Abfluss, ließ sich das System auf einen niedrigsten Druck von 4 mbar einstellen. Noch kleinere Drücke konnten nur bei statischer Befüllung erreicht werden. Eine dynamische Druckregelung bietet den Vorteil einer langfristig konstanten, da ständig frisch zugeführten Gaszusammensetzung und ständiger Umwälzung des Gasvolumens.

Je nach verwendetem Gas brennt das Plasma bei Drücken unterhalb von 2 mbar nicht mehr nur über der MSE, sondern es bilden sich zunehmend auch parasitäre Entladungen, also Entladungen an den RF-Zuleitungen und an in der Nähe befindlichen metallischen Bauteilen. Vor allem zwischen dem Kühlblock und den Kontaktbacken bzw. Klammern, bei weiter fallendem Druck auch an den Leitungsdrähten, ist dies zu beobachten. Die Abstände zwischen diesen Teilen führen bei bestimmten Drücken zu einem Zündspannungsminimum entsprechend dem Paschengesetz. Nach oben hin ist der Kammerdruck durch die Brenneigenschaften des Plasmas begrenzt. Für  $N_2/H_2$ -Mischungen wurde bis 40 mbar gemessen. Höhere Drücke sind möglich, das Plasma brennt dann allerdings nicht mehr über die ganze Fläche der MSE bzw. die gleichzeitig notwendige Erhöhung der Generatorleistung führt zum schnellen Ausfall der MSE.

Die Wahl der eingesetzten Gase konzentriert sich bei Experimenten zur Erzeugung von  $NH_x$  auf Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak sowie Bemischungen von Argon, um ein sauberes Brennen des Plasmas zu gewährleisten. Die Wahl fiel auf diese Stoffe, da sie günstige Ausgangsstoffe für die  $NH_x$ -Erzeugung sind und es bereits Untersuchungen an Entladungen in diesen Gasen gibt, auf die aufgebaut werden kann [51],[59],[65]-[68].

Das Mischverhältnis der Gase wird wiederum durch den Regelbereich der Gasregelung bestimmt. Die eingesetzten Massenflussregler (MFC) mit Durchflussraten von 200 und 250 sccm erlaubten bei dynamischer Druckregelung Mischverhältnisse von max. 95% zu 5%. Für  $N_2/H_2$ -Gemische war dies ausreichend, bei Mischungen von Ammoniak in Argon mussten zum Teil noch extremere Mischverhältnisse erzeugt werden, was wiederum durch statische Befüllung der Messkammer durchgeführt werden konnte.

Als letztes bleibt noch die in das Plasma abgegebene elektrische Leistung  $P$  als Plasmaparameter. Hier bewegt sich der Einstellbereich zwischen der zum Zünden und Brennen nötigen Mindestleistung und der Zerstörschwelle der MSE. Die Mindestleistung während des Brennens liegt meist zwischen 10-20 W eingekoppelter Generatorleistung, wobei das Plasma bei geringer Leistung nicht über der ganzen MSE brennt oder an einigen Stellen flackert. Als für die meisten Parameter funktionierender Wert wurde standardmäßig mit 30 W gearbeitet.

Der Abstand zwischen Laserstrahl und MSE lässt sich durch den verwendeten Hubtisch einstellen, dieser hat eine Hubhöhe von 11 mm. Diese Größe ist sehr interessant für potentielle Anwendungen des Plasmas auf Oberflächen, da hiermit festgestellt werden kann, wie weit und in welcher Menge sich die Radikale von der Elektrode fortbewegen können. Das Plasma selbst ändert seine Eigenschaften durch die kleine Positionsänderung nicht.

In einem Diagramm lassen sich bei gewahrter Übersichtlichkeit maximal zwei unabhängige Größen darstellen. Die Messgröße ist immer die Dichte  $N$  des  $NH$ - bzw.  $NH_2$ -Radikals. Aus den Parametern  $n$ ,  $p$ ,  $z$  und  $P$  ergeben sich dann sechs mögliche Kombinationen zur Auftragung gegen die Dichte, wobei einige Kombinationen nicht sinnvoll erscheinen oder implizit in anderen Kombinationen enthalten sind, was die Zahl der zu messenden Datenpunkte reduziert. Die möglichen Kombinationen sind in den nächsten Abschnitten aufgeführt. Die in Klammern gesetzten Größen variieren, die Indizes bezeichnen die konstant gehaltenen Größen.

#### 4.5.1 $N(n,z)_{p,P}$

Die Dichte der Reaktionsprodukte gegen die zugeführte Gaszusammensetzung aufzutragen ist aus chemischer Sicht unmittelbar einleuchtend, denn welche Menge an Produkt bei welchem

Stoffeinsatz gewonnen wird, ist die Grundlage jeder chemischen Prozessplanung. Außerdem sollten die Dichten der Reaktionsprodukte einen Zusammenhang zu den stattfindenden Reaktionen haben und die Korrelation dieser Größen kann Hinweise auf die Art dieses Zusammenhangs geben. Bei der parallel gemessenen Veränderung des Abstands kann man Hinweise auf den Verbleib und die Lebensdauer der Produkte erwarten. Die Abbaureaktionen könnten auch von der Zusammensetzung des Gemischs abhängig sein, so dass dann unterschiedlich schnelle Abreaktion und damit unterschiedliches Abstandsverhalten die Folge sein sollte.

#### 4.5.2 $N(p,z)_{n,P}$

Die Messung bei unterschiedlichen Drücken und Abständen kann Aufschluss über das Verhältnis von Diffusion, Konvektion und Reaktion geben. Bei ansonsten gleichen Bedingungen sollte ein erhöhter Druck Reaktionen befördern, aber Diffusion hemmen. Problematisch ist in diesem Zusammenhang der Einfluss des Drucks auch auf Brennspannung und Strom, was die Auswertung der Messergebnisse noch komplexer macht, da auch Strom und Spannung Einfluss auf das Reaktionsgeschehen nehmen können.

#### 4.5.3 $N(P,n)_{p,z}$

Die Abhängigkeit der Produktdichte von der eingesetzten Generatorleistung ist vermutlich nicht stark. Eine Zunahme der Generatorleistung sollte die Zahl der reaktiven Teilchen erhöhen und damit die gebildete Produktmenge verändern. Es muss beachtet werden, dass durch die Leistungsänderung nicht das Entladungsregime und damit die Plasmazusammensetzung qualitativ verändert wird. Dies würde u.U. einen anderen Reaktionsmechanismus begünstigen; die Messungen wären dann nicht vergleichbar.

Aus dieser einfachen Vorstellung heraus zeigt bei unterschiedlichen eingesetzten Gasmischungen diejenige eine besonders starke Leistungsabhängigkeit, die für die Produktion von  $NH_x$  besonders günstig ist, da hier die eingesetzte Energie besonders gut ausgenutzt wird. Der Variationsbereich für die eingesetzte Generatorleistung liegt zwischen der minimalen Brennleistung um 15 W und einer zerstörerischen Leistung ab 50 W; man bewegt sich also immer in der gleichen Größenordnung. Bei geringer Abhängigkeit von  $P$  sind die absoluten Unterschiede über diesen kleinen Messbereich also ebenfalls klein.

#### 4.5.4 $N(p,P)_{n,z}$

Eine Erhöhung des Drucks erhöht die Gesamtdichte des Plasmas. Sofern sich an den Mechanismen innerhalb des Plasmas durch Druckvariation nichts ändert, kann dann ein Rückschluss auf die Ordnung des Gleichgewichts zwischen Auf- und Abbauprozessen gezogen werden. Eine lineare Abhängigkeit der gemessenen Teilchendichten vom Druck zeigt einen Prozess erster Ordnung, Abweichungen nach oben oder unten einen Prozess höherer bzw. gebrochener Ordnung.

Werden dazu noch Messungen bei unterschiedlichen Generatorleistungen durchgeführt, müsste sich feststellen lassen, ob diese Einfluss auf die Bildungsprozesse haben oder ob die Druckabhängigkeit der Produktbildung bei allen Leistungen gleich ist. Es sollten sich dann gleiche Verläufe bei unterschiedlichen Absolutwerten zeigen.

#### 4.5.5 $N(z,P)_{n,p}$

Abstandsabhängige Messungen wurden auch in den vorgenannten Experimenten diskutiert. Im Zusammenspiel mit der Generatorleistung kann die Frage behandelt werden, wie weit die Ausbreitung des Plasmas, genauer der Produkte, von der Leistung bestimmt wird.

Bei verschiedenen Leistungen wird das Gas im Plasma verschieden stark erwärmt, bzw. sollte sich die MSE verschieden stark erwärmen, was Einfluss auf Konvektion und Diffusion über dem Plasma hat.

Durch den relativ kleinen vermessbaren Leistungsbereich werden jedoch keine großen Effekte zu erwartet und durch den im Fall der dynamischen Druckregelung herrschenden Gasstrom kann die Konvektion gestört sein.

#### 4.5.6 $N(p,n)_{z,P}$

Die kombinierte Untersuchung der zwei Parameter Druck und Zusammensetzung erlaubt ähnlich wie im Fall  $N(p,P)_{n,z}$  einen Rückschluss auf die Reaktionsordnung des Bildungsprozesses von  $NH_2$ . Wie dort, würde sich bei einer Änderung des Mechanismus oder der Effizienz der Produktion bei verschiedenen Zusammensetzungen ein jeweils anderer Verlauf der Druckabhängigkeit ergeben.

## 4.6 NH<sub>2</sub>-Messungen an Ar/NH<sub>3</sub>-Mischungen

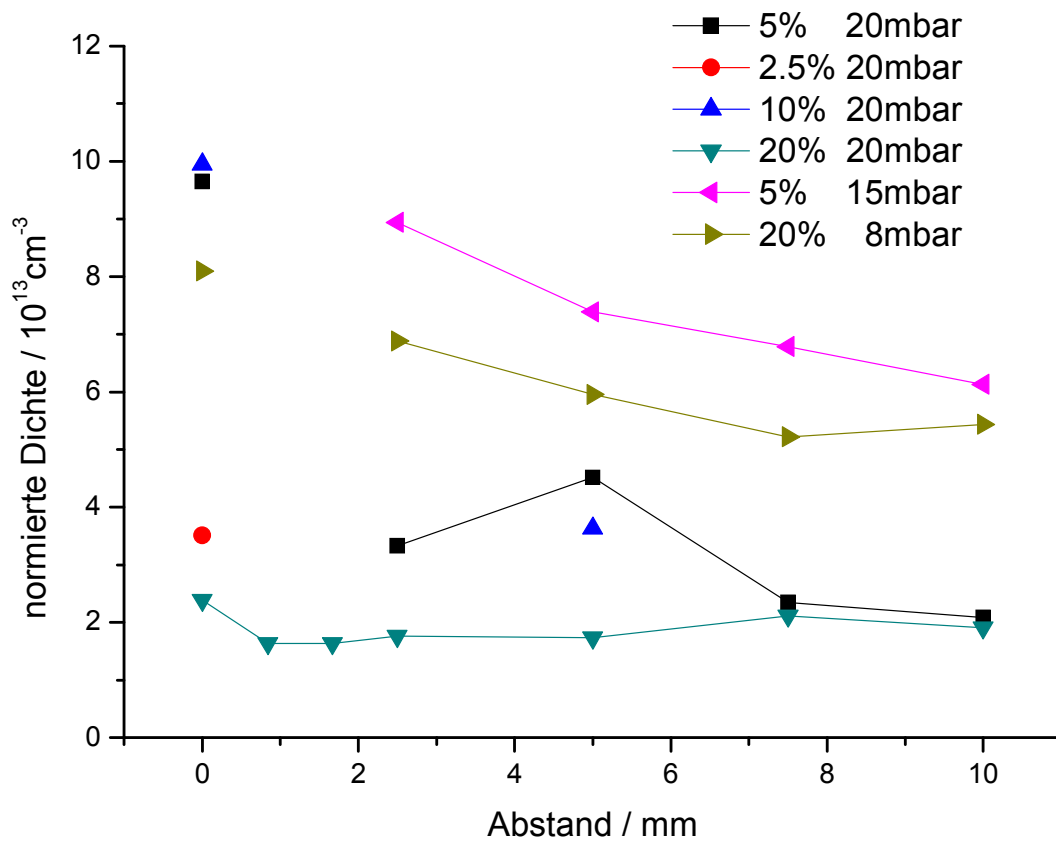
Für die in diesem Abschnitt dargestellten Messungen wurde der NH<sub>2</sub>-CRDS Aufbau dahingehend modifiziert, dass einer der Layertec-Spiegel durch einen der LosGatos-Spiegel mit 640 nm Zentralwellenlänge, also mit kleinerer Reflektivität im Messbereich, ersetzt wurde. Der Resonator bestand also aus zwei unterschiedlichen Spiegeln. Dies war notwendig geworden, weil die NH<sub>2</sub>-Produktion bei der Zersetzung von Ammoniak offenbar so groß war, dass dadurch die Abklingzeit mit Absorption und ohne Absorption eine zu starke Änderung erfuhr.

Der Dynamikbereich des Messsystems wurde damit überschritten. Indem einer der Spiegel gegen einen durchlässigeren ersetzt wurde, ist die Abklingzeit von vornherein kürzer und die während einer Messung zu beobachteten Unterschiede zwischen resonantem und nichtresonantem Fall wurden kleiner.

### 4.6.1 Abhängigkeit der NH<sub>2</sub>-Dichte von unterschiedlichen Zusammensetzungen und Drücken

In Abb. 42 sind die Abstandsverläufe der NH<sub>2</sub>-Dichte bei verschiedenen Zusammensetzungen zwischen 2,5 und 20% und Drücken zwischen 8 und 20 mbar zu sehen.

Die Messungen bei 8 und 15 mbar wurden bei einem Fluss von 20 sccm Argon und 5 sccm Ammoniak durchgeführt. Die anderen wurden in einer statischen Mischung gemessen. Dazu wurde zunächst Ammoniak und dann Argon in passendem Verhältnis bei ca. 100 mbar in die Kammer gefüllt und der Druck anschließend auf den angegebenen Wert reduziert.



**Abb. 42** Messungen der Abstandsabhängigkeit der  $\text{NH}_2$ -Dichte bei unterschiedlichen  $\text{NH}_3$ -Anteilen.

Die ersten vier Kurven zeigen die Produktdichten bei jeweils 20 mbar mit einem Anteil von 2,5%, 5%, 10% und 20% Ammoniak in Argon. Kurve 4 und 5 Anteile von 5% und 20% bei 15 bzw. 8 mbar. Für einen Anteil von 2,5% bei 20 mbar konnte nur ein Wert, nämlich bei minimaler Distanz zur MSE, gemessen werden.

Unabhängig von den Absolutwerten der einzelnen Messungen zeigen sich sehr ähnliche Abstandsverläufe. Die Werte halbieren sich nach 6-10 mm.  $\text{NH}_2$  wird also wesentlich weiter weg von der MSE transportiert als  $\text{NH}$  (s.u.). Die Werte bei größeren Abständen in der Messreihe bei 20 mbar/20%  $\text{NH}_3$  liegen an der Detektionsgrenze der Apparatur. Man kann diese daher als Maß für die Genauigkeit der Messungen heranziehen. Offenbar überschätzt das System die Dichten um etwa  $10^{-12} \text{ cm}^{-3}$  bei einer Schwankung der Werte von  $0,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ .

Bezieht man sich auf die Partialdrücke von  $\text{NH}_3$  (entsprechend der Reihenfolge der Legende) von 1, 0,5, 2, 4, 0,77, 1,64 mbar, so findet sich für die Gesamtproduktion die Reihung 4, 5, 3, 6, 1, 2, (vgl. Tabelle 1).



Diese Reihung erscheint zunächst etwas willkürlich, zusammen mit der nachfolgenden Abb. 43 ergibt sich jedoch ein klareres Bild. In Abb. 43 ist bei zwei verschiedenen Abständen die  $\text{NH}_2$ -Dichte gegen den Ammoniakanteil aufgetragen. Zu sehen ist, dass jeweils ein Maximum bei 5-10% durchlaufen wird.

**Tabelle 1** Reihe der Produktionseffizienz der in Abb. 42 dargestellten Messungen.

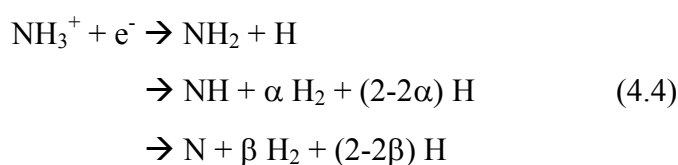
Gesamtdruck mbar	Anteil $\text{NH}_3$ %	Partialdruck $\text{NH}_3$ mbar	Rang nach Produktionsmenge
20	5	1	4
20	2,5	0,5	5
20	10	2	3
20	20	4	6
15.4	5	0,77	1
8.2	20	1,64	2

Die Verbesserung der Produktbildung bei niedrigen Gesamtdrücken und kleinen Anteilen von  $\text{NH}_3$  geht aus den letzten beiden Spalten von Tabelle 1 hervor. Vergleicht man die Werte bei 20%  $\text{NH}_3$  in Abb. 42, so ist die Produktion bei 20 mbar kaum zu erkennen, beim Druck von 8 mbar und 20%  $\text{NH}_3$  ist die Dichte um ein Vielfaches größer. Noch ausgeprägter ist der Effekt bei einem Anteil von 5% Ammoniak. Dort führt eine Druckverminderung um ein Viertel zu einer Verdoppelung der  $\text{NH}_2$ -Dichte. Es ist hier sogar die Einstellung mit der stärksten  $\text{NH}_2$ -Erzeugung.

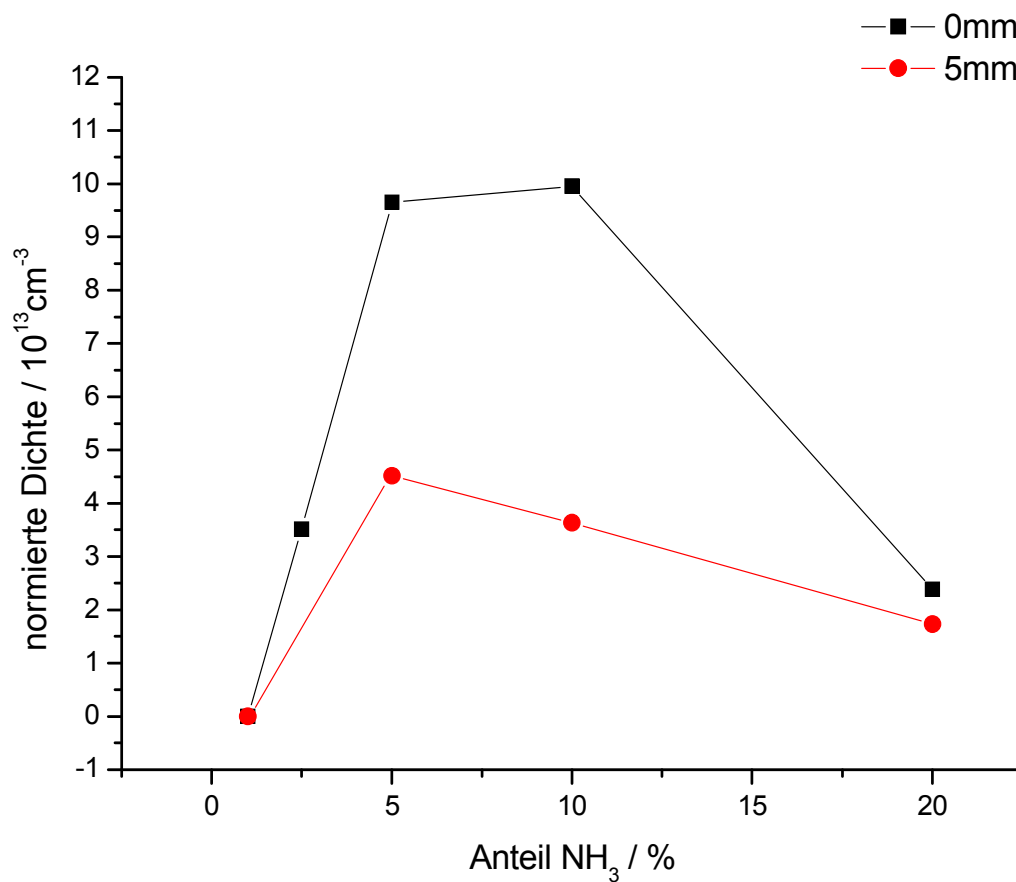
In der Literatur finden sich zwei Wege der Ammoniakzersetzung [51]. Der erste läuft über eine Ladungsübertragungsreaktion zwischen einem angeregten bzw. ionisierten Zustand des Argons [70],[71]



und einer darauf folgenden dissoziativen Rekombination [70]

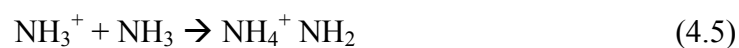


mit  $\alpha, \beta$  jeweils 0 oder 1, je nach Verlauf der Fragmentierung.



**Abb. 43:** Veränderte Darstellung der Daten bei 0 und 5 mm Abstand (20 mbar, 20 W) aus Abb. 42.

Der zweite Weg ist die Reaktion von Ammoniakionen mit Ammoniak, welche bei geringen Elektronendichten wie z.B. in der Glimmentladung in Konkurrenz zum vorgenannten steht [71]:



Die beiden vorgenannten Prozesse konkurrieren wiederum mit der schwachen Anregung von Argon und NH<sub>3</sub>



Diese angeregten Spezies bringen dann nicht genug Energie mit, um weitere Reaktionen zu befördern, sondern führen hauptsächlich zur Erwärmung des Gases.

Gerade Ammoniak selbst mit seiner großen Zahl an Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus trägt zu diesem Heizeffekt bei, da diese Niveaus leicht durch Elektronenstoß bei niedriger Energie angeregt werden können. Dies hat Einfluss auf die Energieverteilung der Elektronen im Plasma, was bis zum Löschen des Plasmas bzw. zum Nichtzünden führen kann. Die Zahl der Partikel mit ausreichender Energie, die für die Einleitung einer Reaktion 4.4 oder 4.5 zur Verfügung steht wird dabei reduziert, was zu einer gleichzeitigen Verminderung der Dissoziation von Ammoniak führt.

Für eine effiziente Ammoniakdissoziation sind sowohl eine genügend große Zahl an Elektronen notwendig, also genügend großer Strom, als auch eine hinreichend hohe Energie der einzelnen Elektronen. Zwischen zwei unelastischen Stößen muss eine ausreichende Strecke liegen, um erneut Energie aus dem elektrischen Feld aufzunehmen, welche ausreicht, um einen Reaktionsfolge anzustoßen. Der Druck bestimmt dabei die Gesamtzahl der Stöße. Das Mischverhältnis der Gase bestimmt das Verhältnis von elastischen zu unelastischen und reaktionsinduzierenden Stößen.

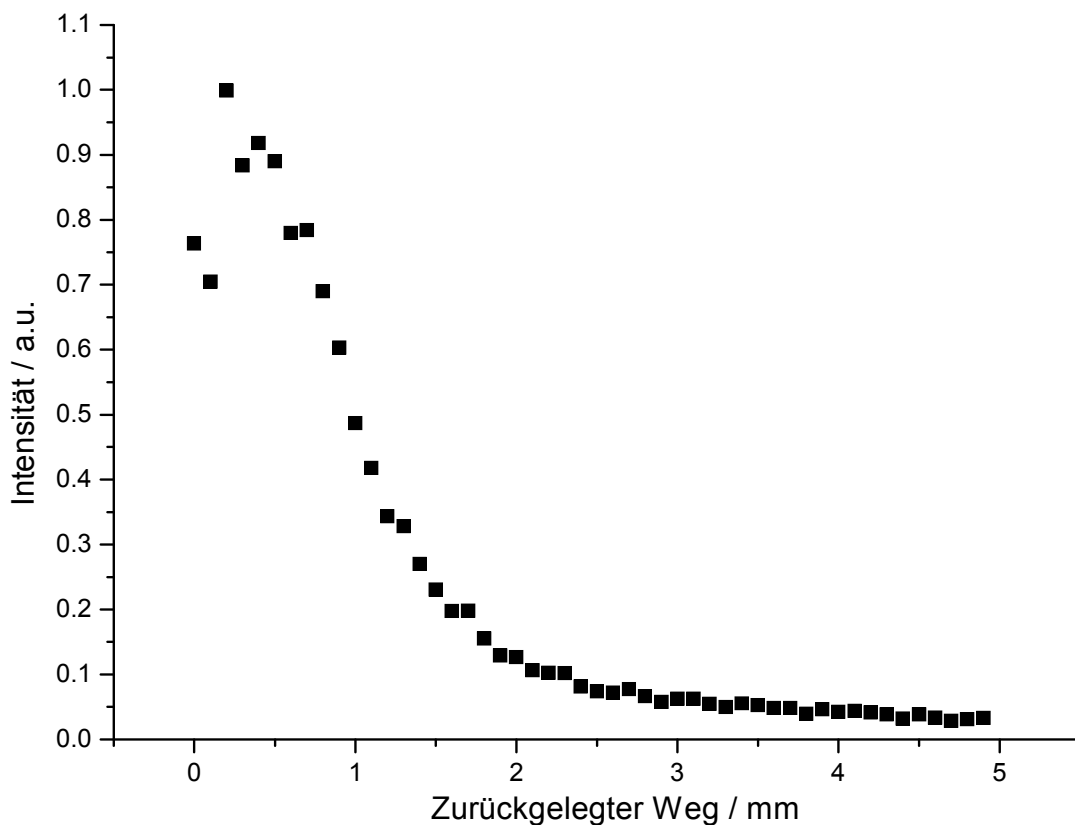
Ein großer Argonanteil begünstigt das Zünd- und Brennverhalten des Plasmas. Da Argon vergleichsweise leicht ionisierbar ist und eine recht große Ionisierungsenergie von 15,8 eV hat, sorgt es für genügend große Mengen an Elektronen und Argonionen, welche Ammoniak ionisieren können. Das  $\text{NH}_3^+$ -Ion reagiert dann weiter zu NH und  $\text{NH}_2$ . Wird der Anteil an  $\text{NH}_3$  zu niedrig gewählt, so steht zu wenig Ammoniak für eine Reaktion zur Verfügung und die Produktionseffizienz sinkt.

Das beschriebene Verhalten ähnelt dem im Paschengesetz beschriebenen Verlauf des Zündpotentials. Dort ist das Produkt  $p \cdot d$  die entscheidende Größe. In vorliegenden Fall scheint das Produkt  $p \cdot [\text{NH}_3]$  eine ähnliche Rolle zu übernehmen. Die Messdaten zeigen, dass mit steigendem Druck eine geringere Menge Ammoniak zu größeren  $\text{NH}_2$ -Dichten führt bzw. umgekehrt, bei niedrigem Druck eine höhere Ammoniakmenge vorteilhaft ist.

## 4.7 NH- und NH<sub>2</sub>-Messungen an N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemischen

### 4.7.1 NH-Abstandsmessungen mit PLIF

Da es sich bei Radikalen in der Regel um kurzlebige Spezies handelt, ist die Frage zu beantworten, wie groß ihre Lebensdauer tatsächlich ist bzw. wie weit die Radikale in dieser Zeitspanne diffundieren und durch Konvektion über dem Plasma transportiert werden. Für chemische Anwendungen sind diese Größen entscheidend, denn sie bestimmen wie weit ein mögliches Substrat von der Plasmaquelle entfernt sein muss, um einen bestimmten Effekt zu erhalten. Um einen Eindruck über die Dichteverteilung im Plasma zu bekommen, wurde die in der folgenden Abbildung gezeigte Messung durchgeführt.



**Abb. 44** Verlauf der Fluoreszenzintensität mit steigendem Abstand zwischen Laserstrahl und MSE.

Bei konstanter Laserwellenlänge wurde die R<sub>11</sub>(3)-Linie des NH angeregt und der Abstand zwischen Laser und MSE durch das Verfahren des Hubtischs kontinuierlich vergrößert. Abb.

44 zeigt den dabei gemessenen Verlauf der Fluoreszenzintensität. Die Parameter des Plasmas sind mit dem in Abschnitt 4.1.1.3 beschriebenen Versuch identisch.

Bei den ersten Messpunkten trifft der Laser die Kante der MSE, bevor er vollständig oberhalb der MSE läuft. Danach erkennt man deutlich die Abnahme der Intensität mit zunehmendem Abstand. Auf einer Strecke von etwa 2,5 mm sinkt die Intensität auf 1/10.

#### 4.7.2 NH-Abstandsmessung mit CRDS

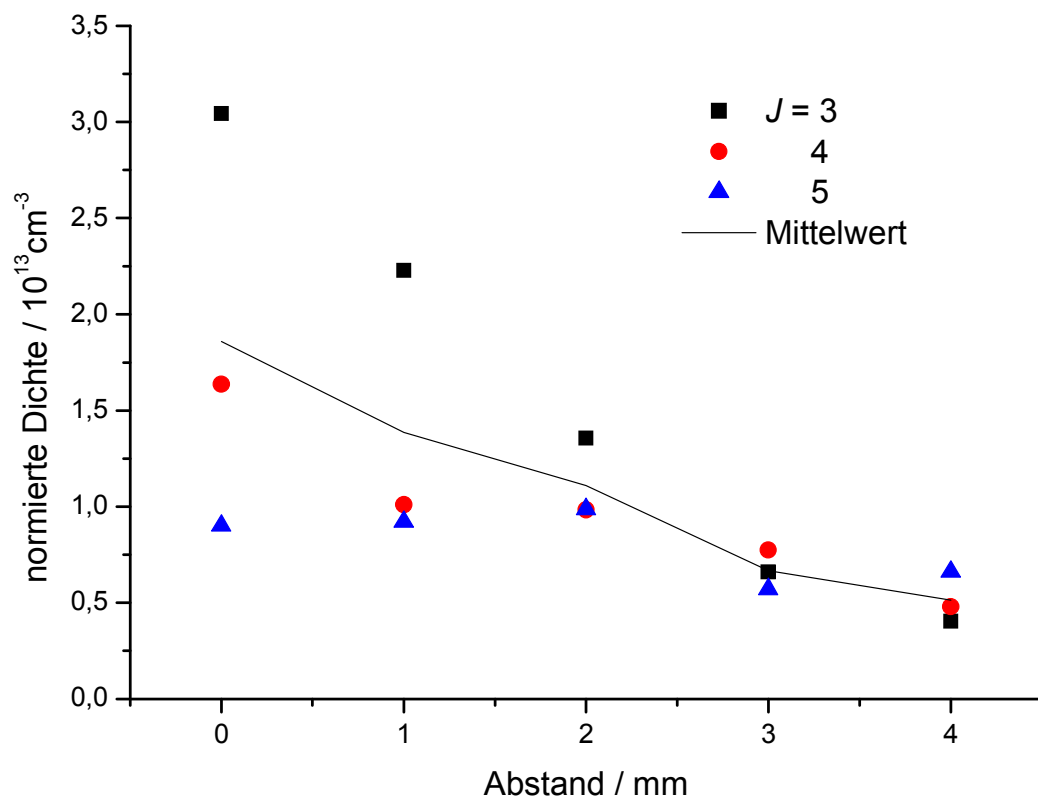
Als nächstes soll nun die Korrelation der CRDS- mit der PLIF-Messung diskutiert werden. Dazu wurden analog zu den PLIF-Experimenten abstandsabhängige Messungen an NH im Plasma durchgeführt. Hierzu wurden zwei Lochblenden mit 1 mm Apertur in die Kavität eingefügt, so dass die Detektion höchstens auf einem Querschnitt von 1 mm erfolgen konnte. Die Blenden befanden sich 5 bzw. 6 cm von den Spiegeln entfernt. Durch diese Anordnung wird sichergestellt, dass nur Licht auf der Mittelachse zwischen den beiden Blenden verläuft, wodurch der Strahldurchmesser minimiert wird (siehe Abschnitt 2.3.2.3). Das Plasma wurde bei 20 mbar in einem Strom aus je 20 sccm  $N_2$  und  $H_2$  gezündet, die eingekoppelte Leistung betrug 30 W. Bei Abständen von 0,2 bis 4,2 mm wurden Spektren im Bereich von 333,9 bis 332,2 nm aufgenommen. In diesem Bereich befinden sich 8 Rotationslinien. Die Linien  $R_{11}(J = 3,4,5)$  wurden für diesen Versuch ausgewertet.

In Abb. 45 ist die integrierte Absorption der Linien gegen den Abstand aufgetragen. Im Vergleich mit den Fluoreszenzmessung fällt auf, dass die Signale mit steigendem Abstand eine geringere Abnahme zeigen, als die Fluoreszenzintensität in Abb. 44.

Eine Erklärung bietet die unterschiedliche Zeitauflösung der beiden Messmethoden. In Abschnitt 4.7.3 wird die Phasenabhängigkeit der NH-Produktion im Plasma gezeigt und damit auch die Zeitauflösung der PLIF-Messungen bestätigt. Cavity Ring-Down-Messungen laufen über mehrere Abklingzeiten, was in diesem Fall auch bedeutet: Es wurde über mehrere Perioden  $T$  des Plasmagenerators gemessen. Eine zeitliche Varianz der NH-Dichte bzw. die daraus folgende Absorption wird also zwangsläufig der Abklingkurve aufgeprägt. Dieses Verhalten bleibt bei der Bestimmung der Abklingkonstanten, also dem Anpassen der Kurve, unberücksichtigt.

Der ausgegebene Wert für die Abklingkonstante stellt also einen zeitlichen Mittelwert der Absorption bzw. der NH-Dichte dar. Im Gegensatz dazu wird bei PLIF-Messungen nur die momentane Dichte wiedergegeben. Beim Vergleich der Abstandsmessungen mit PLIF und CRDS ist dies zu berücksichtigen.

Die Abstandsmessungen mit PLIF wurden bei minimalem Hintergrund durchgeführt, also zu dem Zeitpunkt innerhalb der Generatorperiode mit geringstem Plasmaleuchten. Anscheinend ist zu diesem Zeitpunkt die NH-Produktion so gering, dass nur sehr nah an der Elektrodenoberfläche eine größere NH-Dichte zu finden ist. Im durch die CRDS Messung beobachteten zeitlichen Mittel reicht die Verteilung weiter in den Raum hinein.

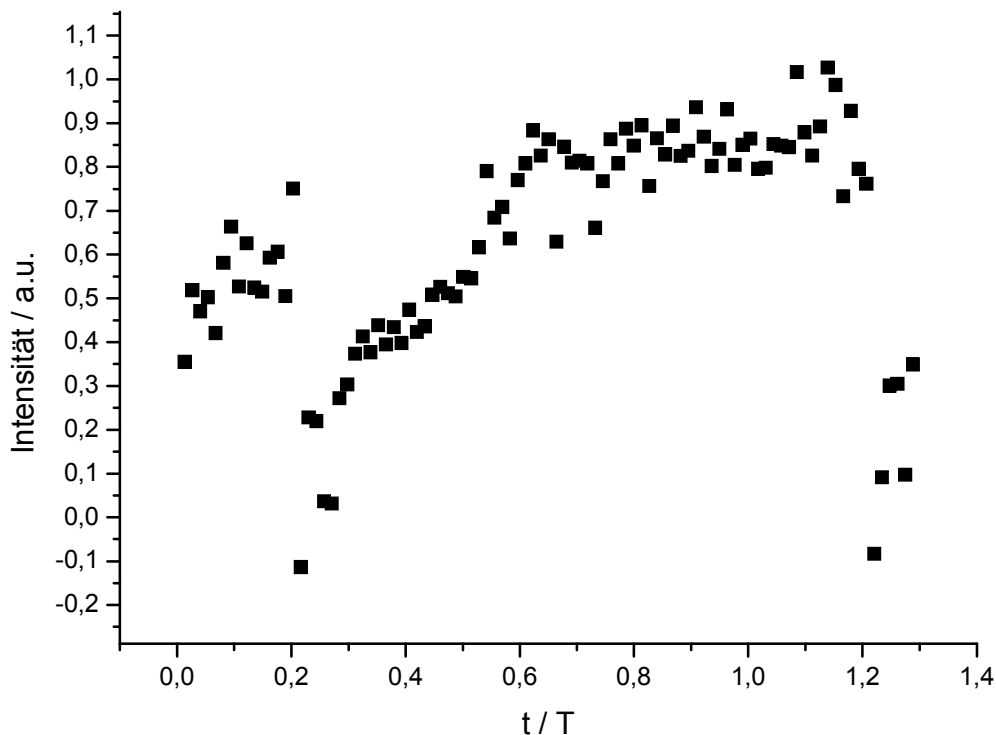


**Abb. 45** NH-Dichte, bestimmt anhand der  $J = 3, 4, 5$  Linien des  $R_{11}$ -Zweigs.

#### 4.7.3 Zeitabhängige PLIF-Messung an NH

Eine weitere Größe, welche die NH-Produktion im Plasma beeinflussen kann, ist die Spannung zwischen den Elektroden. Bei einer RF-Anregung ändert sich diese ständig. Sie korreliert mit der Phase des Generators. Abb. 46 zeigt den zeitlichen Verlauf der NH-Fluoreszenzintensität entlang einer Periode  $T$  des Generators die beobachtete Fluoreszenz stammt von der NH-Linie  $R_{11}(5)$  bei  $29915,2 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Aufnahme wurde der Aufnahmezeitpunkt zwischen zwei Datenpunkten um jeweils 1 ns entlang der RF-Periode verschoben. Man erkennt deutlich einen Anstieg, der eine Periodenlänge lang andauert.

Danach fällt die Intensität abrupt auf ihren Minimalwert ab. Der Verlauf ist überraschend, denn die Anregungsspannung verläuft sinusförmig und man würde intuitiv erwarten, dass sich dies in der Produktion von  $\text{NH}$  und damit im Fluoreszenzsignal niederschlägt; offenbar ist dies nur bedingt der Fall. Das Signal verhält sich periodisch, jedoch nicht mit der Periode  $T/2$ , was zu erwarten wäre, wenn nur der Betrag der Spannung und nicht die Polarität von Bedeutung wäre.



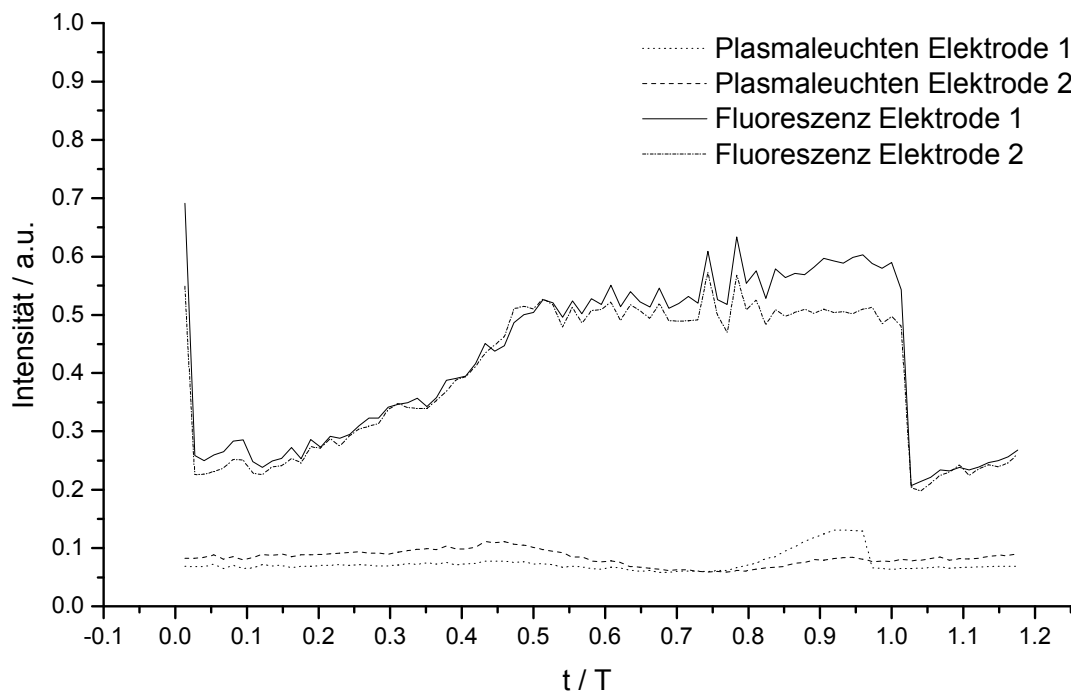
**Abb. 46** Phasenaufgelöste PLIF-Messung am MSE-Plasma.

Eine genauere Betrachtung der Verhältnisse ist anhand Abb. 47 möglich. Dargestellt sind die jeweilige Leuchtintensität des Plasmas über den beiden unterschiedlichen „Fingersätzen“ der MSE und die Laserinduzierte Fluoreszenz an denselben Stellen. Fluoreszenz und Plasmaleuchten verhalten sich über den beiden Elektrodengruppen entlang der RF-Phase jeweils unterschiedlich:

Das Leuchten über Elektrode 1 zeigt in der Periode ein gut sichtbares Maximum bei  $0,95 T$  und davor einen flachen Verlauf mit einer leichten Senke vor dem Maximum.

Über Elektrode 2 erkennt man einen leichten, kontinuierlichen Anstieg mit einem Maximum bei  $0,45 T$  und danach einen Abfall bis  $0,75 T$ . Erwartungsgemäß zeigen sich also Maxima in einem Abstand von  $0,5 T$ , aber Höhe und Flankensteilheit unterscheiden sich.

Die Fluoreszenzverläufe ähneln einander viel stärker. Es ergibt sich ein qualitativ gleiches Bild wie in Abb. 46. Es zeigt sich von  $0,8$  bis  $1,0 T$  jedoch ein Unterschied, die Fluoreszenz über Elektrode 1 ist etwas stärker als über Elektrode 2. Festzuhalten ist, dass sich das Maximum der Fluoreszenz unabhängig davon, welche Elektrode betrachtet wird, am gleichen Zeitpunkt befindet.



**Abb. 47** Fluoreszenz und Plasmaleuchten über zwei einzelnen Elektrodenfingern.

Es lässt sich also feststellen: Das Plasma ist offenbar nicht symmetrisch, da erstens die Intensitätskurven für das Plasmaleuchten über den Elektrodengruppen nicht nur gegeneinander phasenverschoben sind; das Zeitverhalten ist über den Zeitraum einer vollen Periode  $T$  betrachtet qualitativ unterschiedlich.

Zweitens gibt es für die Produktion von NH offenbar eine bevorzugte Polung der MSE, denn es zeigt sich ziemlich genau eine halbe Periode lang (von  $0,5$ - $1 T$ ) ein großer Fluoreszenzwert, der zeitgleich über beiden Elektroden auftritt.



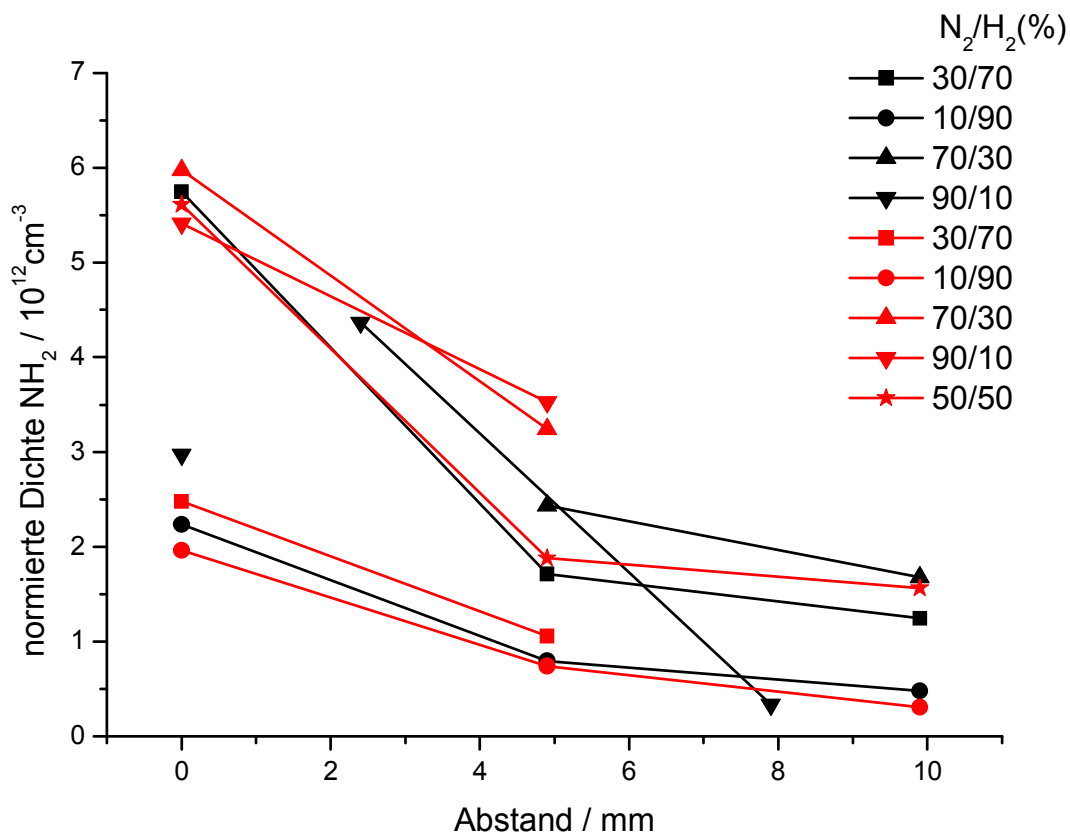
Asymmetrische Entladungen sind nicht unbekannt [25],[72],[73]. Sie bilden sich in einem Plasma bei stark unterschiedlichen Elektrodengrößen und der wie hier beschriebenen Verwendung eines Blocking-Kondensators aus (Kondensator geschaltet wie in Abb. 4 gezeigt). Auf der Seite der kleinen Elektrode werden bei positiver Polung aufgrund des dadurch starken elektrischen Feldes sehr schnell Elektronen abgezogen, während an der größeren Elektrode die trägen Ionen nur langsam, aber an einer großen Fläche entladen werden. Bei umgekehrter Polung begrenzt die kleine Elektrodenfläche den Entladungsstrom der Ionen und damit den Gesamtstrom, was auf der Seite der großen Elektrode die Zahl der entfernten Elektronen begrenzt. Die periodische Wiederholung dieses Vorgangs führt dazu, dass sich an der Seite der kleinen Elektrode ein größerer Überschuss an positiven Raumladungen ausbildet als an der großen Elektrode. Die Randschichten an den Elektroden haben im zeitlichen Mittel somit unterschiedliche Potentialverläufe. Auf der Seite der kleinen Elektrode ergibt sich ein wesentlich stärkerer Anstieg in Richtung des Plasmainneren als auf der Seite der großen Elektrode (vgl. Abb. 1).

Der in der gezeigten Messung beobachtete Verlauf deutet auf ein solches asymmetrisches Verhalten hin. Die für die Asymmetrie des Plasmas notwendigen unterschiedlichen Elektrodenflächen sind im verwendeten Aufbau auf der einen Seite durch den getriebenen Teil der MSE und auf der anderen Seite durch die auf Massepotential liegenden ungetriebenen Seite inklusive der Kammer selbst gegeben, wie im Schaltbild in Abb. 4 schematisch dargestellt.

## 4.8 NH<sub>2</sub>-Messungen in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischungen mit CRDS

### 4.8.1 Abstandsabhängigkeit der NH<sub>2</sub>-Dichte von der Gaszusammensetzung und Generatorleistung

Abb. 48 zeigt die Abstandsabhängigkeit der NH<sub>2</sub>-Dichte in einem N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Plasma bei verschiedenen Zusammensetzungen  $n$ . Außerdem wurden die Versuche bei zwei verschiedenen Generatorleistungen  $P$ , 30 W (schwarz) bzw. 45 W (rot), durchgeführt. Eine eindeutige Abhängigkeit des Ertrags von der Leistung ist nicht erkennbar. Bei der Zusammensetzung N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> von 10%/90% sind die Verläufe beinahe identisch – mit einer minimalen positiven Verschiebung der 45 W-Kurve. Beim Verhältnis 30%/70% liegt der Wert bei 30 W unterhalb des 45 W-Werts. Bei den Zusammensetzungen 70%/30% und 90%/10% liegen die Werte der 30 W-Kurven über denen der entsprechenden Messungen bei 45 W.



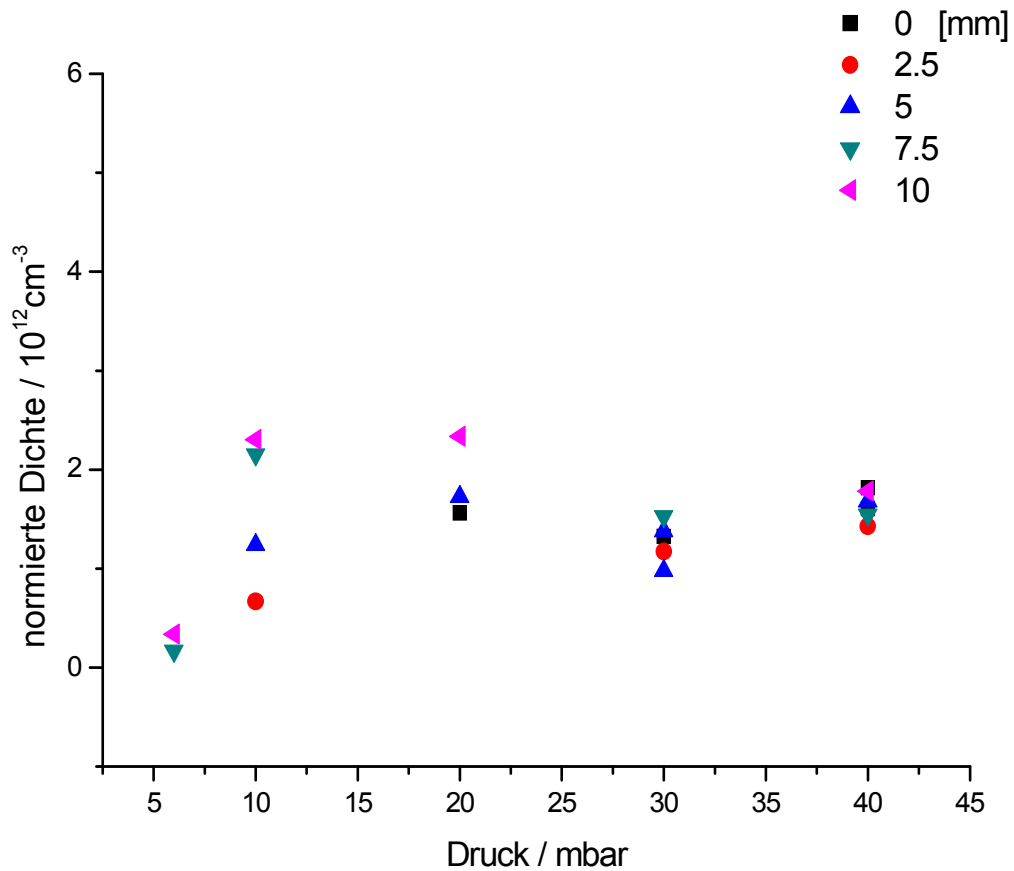
**Abb. 48** Abstandsabhängigkeit der NH<sub>2</sub>-Dichte bei verschiedenen Generatorleistungen und Zusammensetzungen (schwarz 50 W, rot 30 W).

Insgesamt liegen die Messungen mit Stickstoffüberschuss bei 30 W über denen bei 45 W, bei Wasserstoffüberschuss dreht sich das Verhältnis um.

Ein Einfluss der Leistung auf die Abstandsabhängigkeit, also die räumliche Dichteverteilung des  $\text{NH}_2$ , ist klein. Die Kurven zeigen alle eine abnehmende Tendenz mit dem Abstand, nach je 10 mm ist etwa der halbe Anfangswert erreicht. Die hier untersuchte Leistungsdifferenz von 30 W und 45 W ist offenbar nicht groß genug, um messbare Änderungen in der  $\text{NH}_2$ -Dichteverteilung zu bewirken. Die Apparatur ließ allerdings kaum einen größeren Messbereich bei ansonsten gleichen Plasmamparametern zu. Wünschenswert wären Messungen, die mehrere Größenordnungen an Leistung überspannen, ohne dass sich das Entladungsregime ändert. Glimmentladungen, wie sie hier untersucht werden, sind allerdings durch eine geringe Spannungsänderung bei unterschiedlichen Strömen charakterisiert [26],[37]. Dieses Verhalten sorgt dafür, dass mit größerer Leistung eine größere Anzahl an Elektronen für die Anregung von Reaktanden zur Verfügung steht und daher die Produktion von  $\text{NH}_2$  ansteigt. Dieser größer werdende Strom verteilt sich in Glimmentladungen jedoch über eine in gleichem Maß steigende Fläche, die Stromdichte wird also nicht größer. Bei bereits vollständig brennendem, das heißt die gesamte Fläche der MSE bedeckenden Plasma bedeutet dies, dass der zusätzliche Strom nicht über die MSE abgegeben wird. Vielmehr breitet sich das Plasma über andere stromführende Teile der Apparatur zu den Seiten hin aus, insbesondere über die zur Kontaktierung der MSE verwendeten seitlich anliegenden Kupferbacken. Die optische Achse für die Detektion liegt quer zu dieser Ausbreitungsrichtung mittig über der MSE. Eine erhöhte Produktionsmenge ist bei größerer Generatorleistung daher bei dieser Anordnung nicht vollständig detektierbar, denn die Produktionsfläche vergrößert sich und die Produktion findet in weiter von der optischen Achse entfernten Bereichen statt.

#### 4.8.2 Druckabhängigkeit der $\text{NH}_2$ -Dichte

Diagramme in Abb. 49 und Abb. 50 stellen die Abhängigkeit der  $\text{NH}_2$ -Dichte vom Druck bei verschiedenen Abständen bzw. vom Abstand bei verschiedenen Drücken dar. Die sonstigen Bedingungen blieben unverändert, die Generatorleistung lag bei 30 W und die Zusammensetzung konstant bei 50%  $\text{N}_2$  und 50%  $\text{H}_2$ .



**Abb. 49**  $\text{NH}_2$ -Dichte in Abhängigkeit vom Druck bei unterschiedlichen Abständen in einer  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Mischung.

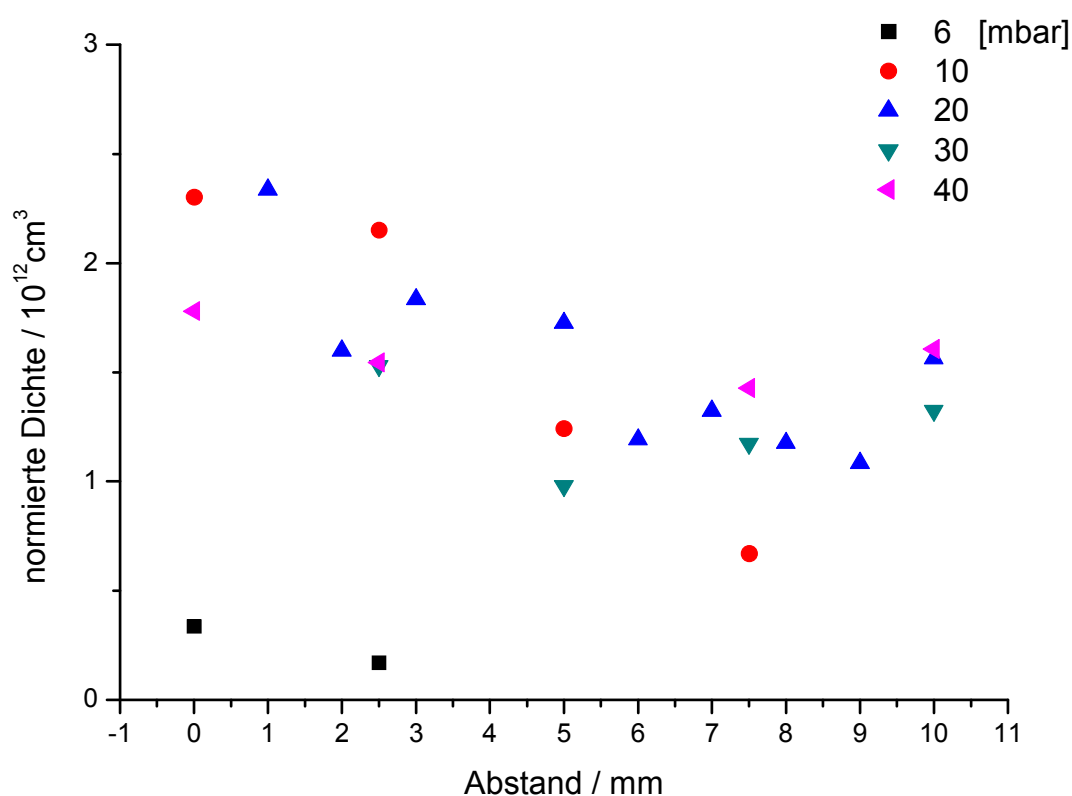
Beim Druck von 6 mbar ist nur bei minimalem Abstand zum MSE  $\text{NH}_2$  zu detektieren, bei höheren Drücken auch bei großen Abständen. Mit steigendem Druck steigt die  $\text{NH}_2$ -Dichte insgesamt an. Bei 20 mbar liegt das Maximum der Produktion, danach nimmt sie leicht ab.

Bei den höheren Drücken (30/40 mbar) wird die Streuung der Werte (sie repräsentieren verschiedene Abstände) kleiner, d.h. der Dichtegradient wird flacher. Dies ist auch in Abb. 50 zu erkennen. In dieser sind die Werte bei verschiedenen Drücke jeweils gegen den Abstand aufgetragen. Mit steigendem Druck wird zum einen die Dichte der Ausgangsstoffe erhöht, was zu einer verbesserten Produktbildung führt, soweit diese von Gasphasenprozessen abhängt. Zum anderen hemmt eine steigende Gasdichte aber auch die Diffusion und Wärmekonvektion über der MSE, erhöht die Abbaurrate von  $\text{NH}_2$  über Gasphasenprozesse und ändert das Brennverhalten des Plasmas.

Sehr nah am Produktionsort sind die Bildungs- und Abbauraten maßgeblich für die vorhandene Dichte. Mit steigender Entfernung nimmt der direkte Einfluss des Plasmas auf die stattfindenden Reaktionen ab und die Transportprozesse gewinnen an Bedeutung. Dieser

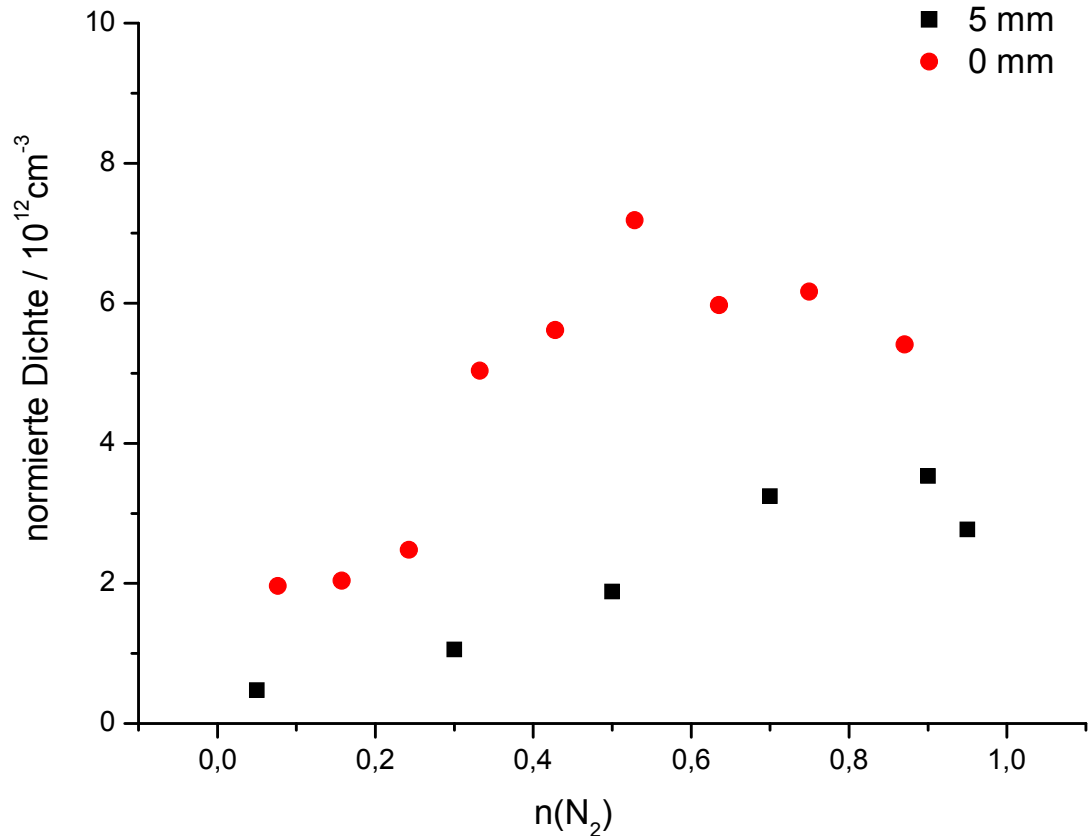
Transport setzt sich aus Konvektion und Diffusion zusammen. Diffusion und Konvektion unterscheiden sich stark in Geschwindigkeit und durch den ungerichteten bzw. gerichteten Transport. Man erhält einen Reaktions-Diffusions-Konvektionsgradienten, d.h. während des Transports weg vom Entstehungsort reagiert das  $\text{NH}_2$  langsam ab.

Der gerichtete Transport durch Konvektion würde mit steigender Transportgeschwindigkeit bei konstanter Erzeugung zu einem flacheren Dichtegradienten in Richtung der Konvektion, also aufwärts, führen und zu einem niedrigeren Anfangswert der Dichte. Wie gezeigt und beschrieben, wurde entgegen dieser Überlegung ein Dichtegradient mit kleinerem Gefälle bei *steigendem* Druck gefunden. Durch einen mit steigendem Druck kleiner werdenden Diffusionsanteil lässt sich dies erklären. Diffusion sorgt bei niedrigem Druck für eine Verteilung der erzeugten Radikale in alle Richtungen, also auch aus dem Detektionsvolumen hinaus. Dieser Effekt wird mit steigendem werdendem Druck schwächer, es überwiegt der gerichtete Transport durch Konvektion, welcher das Detektionsvolumen passiert.



**Abb. 50**  $\text{NH}_2$ -Dichte in Abhängigkeit vom Abstand bei unterschiedlichen Drücken.

#### 4.8.3 Abhängigkeit der NH<sub>2</sub>-Dichte von Eduktzusammensetzung und vom Abstand



**Abb. 51** Abhängigkeit der NH<sub>2</sub>-Dichte von Zusammensetzung und Abstand bei 20 mbar.

In Abb. 51 wird die Abhängigkeit der NH<sub>2</sub>-Dichte von der Zusammensetzung bei unterschiedlichen Abständen betrachtet. Hier bestätigt sich der gewonnene Eindruck, dass die messbare Abhängigkeit von der Zusammensetzung deutlich größer ist als von der in Abschnitt 4.8.1 betrachteten Generatorleistung. Die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemischs zeigt in beiden gezeigten Messreihen einen Aufwärtstrend mit steigendem N<sub>2</sub>-Anteil bis zum Maximum bei 70-80% N<sub>2</sub>.

Dieser Verlauf ist zunächst überraschend. Eine einfache Kinetik entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion



ergibt einen umgekehrten Verlauf, d.h. ein Maximum bei Überschuss  $H_2$ . Dies ist auch in der Veröffentlichung von van Helden et al. gezeigt [59]. Dort findet sich recht genau eine Dichteverteilung, welche einer an der 50% Marke gespiegelten Abb. 51 entspricht, welche also ein Maximum im Bereich des Wasserstoffüberschusses zeigt. Im nächsten Abschnitt werden mögliche Reaktionsmechanismen, welche zu den Messergebnissen führen, diskutiert und es wird insbesondere auf diesen scheinbaren Widerspruch eingegangen.

## 4.9 Reaktionmodell und Plasmachemie

### 4.9.1 Modell der Thermischen Reaktandenquelle

In den einleitenden Abschnitten wurde auf einige grundlegende physikalische Eigenschaften von Plasmen eingegangen, im Weiteren steht jedoch die Plasmachemie im Vordergrund, um die vorangegangenen Messergebnisse zu erklären. Plasmachemie kann auf verschiedenen Detailstufen betrachtet werden. Da gerade Hochfrequenzplasma seinen Zustand ständig ändert, z.B. die Polung und damit auch die Elektronentemperatur und die Randschicht, ließe sich die daraus folgende „zeitabhängige Chemie“ betrachten, denn zu verschiedenen Zeitpunkten öffnen sich möglicherweise verschiedene Reaktionskanäle.

Andersherum lässt sich im zeitlichen Mittel ein Plasma wie eine Reaktionsmischung mit reaktiven Spezies betrachten, die in „gewöhnlichen“, d.h. in thermischen Mischungen nicht vorkommen. Das Plasma dient in dieser Vorstellung ausschließlich als im zeitlichen Mittel unveränderliche Quelle für reaktive Spezies.

Im hier bearbeiteten Fall einer Glimmentladung kann davon ausgegangen werden, dass im Vergleich mit der Menge aller vorhandenen Teilchen nur wenige angeregte bzw. dissoziierte Teilchen entstehen und somit wenig Interaktion zwischen „Plasmaspezies“, also Ionen, Elektronen und Atomen bzw. hoch angeregten Molekülen und Fragmenten, stattfindet. Reaktionen finden demnach zum überwiegenden Teil zwischen den vorgenannten Teilchen und „gewöhnlichen“ Gasmolekülen statt. Die Rolle, welche das Plasma für die stattfindende Chemie spielt, lässt sich beschreiben, indem die genannten Prozesse genauer betrachtet werden, was im Folgenden geschehen soll. Dabei wird klar, wie Vorgänge, die typisch für Plasmen sind und in normalen, thermischen Reaktionen nicht vorkommen, Einfluss auf ein Netzwerk von Reaktionen nehmen können, die keine Beteiligung von geladenen Spezies haben.

Plasmatypisch sind zunächst alle Prozesse mit Beteiligung von Ionen  $A^+$  oder Elektronen  $e^-$ . Im einfachsten Fall können andere Teilchen B durch Stöße angeregt werden





In einem Stoß kann auch genug Energie übertragen werden, um chemische Bindungen zu brechen und damit aus einer nicht reaktiven Verbindung reaktive Fragmente zu erzeugen



Auch können Elektronen und Ionen zu reaktiven Neutralteilchen rekombinieren



Diese durch diese Prozesse 4.8 bis 4.12 entstandenen Teilchen können dann genug interne Energie enthalten, um die Aktivierungsenergie einer Reaktion zu überwinden und somit eine Reaktion 4.13 eingehen, welche in einem normalen, thermischen Gasgemisch überhaupt nicht oder nur bei sehr hohen Temperaturen stattfinden könnte.

Die bei weitem wichtigste Prozesse für reaktionsmechanistische Überlegungen sind 4.8 und 4.10, also Stoß zwischen Neutralteilchen und Elektronen und die daraus folgende Erzeugung von angeregten Neutralteilchen. Im Weiteren werden dafür nur diese und daraus folgende Prozesse betrachtet. Dies hat zwei Gründe:

Erstens sind Neutralteilchen die mit Abstand am häufigsten anzutreffenden Spezies in der Glimmentladung, was Stöße mit ihnen wahrscheinlich macht. Zweitens sind Elektronen die durch das herrschende elektrische Feld am stärksten beeinflussten und schnellsten Teilchen im Plasma, was zu einer großen Stoßhäufigkeit mit ihnen führt. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit für einen erfolgreichen Stoß für ein leichtes, schnelles Teilchen (Elektron) größer als für ein schweres, langsames Teilchen gleicher kinetischer Energie (Ion). Die Energieverteilung der Elektronen ist also für die Erzeugung reaktiver Neutralteilchen und deren Folgereaktionen 4.13 die entscheidende Größe.



Reaktionen mit Ionenbeteiligung sind in der Glimmentladung mit ihrem niedrigen Ionisationsgrad unwahrscheinlich und können daher vernachlässigt werden, während ein Elektron viele reaktive Neutralteilchen  $B^*$  erzeugen kann.

Die Energieverteilung der bei 4.8 - 4.12 entstehenden Reaktanden kann, je nach den herrschenden Bedingungen, thermisch, also boltzmannverteilt sein, oder eine andere, unbekannte Verteilung aufweisen. Für den ersten Fall ergibt sich eine Reaktionskinetik nach Arrhenius. Eine Reaktion findet dann bei der Temperatur  $T$  der Reaktionspartner und dem für die Reaktion charakteristischen Stoßfaktor  $A$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$  statt. Dies ist in der Arrhenius-Gleichung 4.14 zusammengefasst

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.14)$$

Für den zweiten Fall gibt es die Möglichkeit, eine auf den experimentellen Bedingungen beruhende Annahme über die Energieverteilung der Spezies im Plasma zu treffen und ein entsprechendes kinetisches Modell zu entwickeln. Hier wird angenommen, dass nur bestimmte Reaktionen eine Rolle spielen und dass für die Auswahl dieser Reaktionen die Verfügbarkeit von Teilchen genügend hoher Energie das Kriterium ist. Reaktionen, die für die NH- bzw. NH<sub>2</sub>-Erzeugung von Belang sein könnten, sind in Tabelle 2 aufgelistet. In den hier behandelten Plasmen ist eine sehr große Zahl von Reaktionen möglich, da Teilchen mit mehreren eV beteiligt sind. Die Auswahl der beteiligten Reaktionen hängt dann von der Größe der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante ab; nur schnelle Reaktionen spielen im Wesentlichen eine Rolle.

#### 4.9.2 „Physikalische“ Reaktionen

Neben den reinen chemischen Folgen von Reaktionen (die Zerstörung und Neubildung von Verbindungen) können die in einem Plasma stattfindenden unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den vorhandenen Teilchen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen nehmen, ohne dass es sich um eine chemische Reaktion handelt. Dieser Einfluss soll genauer erläutert werden. Obwohl er in den später folgenden reaktionskinetischen Betrachtungen nicht direkt in die Rechnungen miteinbezogen wird, die sich mit der Entstehung von NH bzw. NH<sub>2</sub> befassen, so spielt er doch eine Rolle für den gewählten Ansatz des Reaktionsmechanismus und die Interpretation der Ergebnisse.

Der Weg der Einflussnahme auf die Reaktionen kann, muss jedoch nicht unbedingt, durch direkte Einwirkung auf Reaktionsteilnehmer geschehen, sondern kann auch geschehen, indem die Temperatur bzw. Energieverteilung und die elektrischen Eigenschaften des Plasmas

beeinflusst werden. Die hier betrachteten Wechselwirkungen basieren auf direktem Kontakt (Stößen) und können daher wie chemische Reaktionen mit einer Geschwindigkeitskonstante beschrieben werden. Prozesse, die solche Auswirkungen haben können, sind:

- P1 Anregung durch Übertragung von Translationsenergie (elektronische, Schwingungs- und Rotationsanregung)
- P2 Transfer von elektronischer, Schwingungs- und Rotationsanregung zwischen Teilchen
- P3 Ionisation
- P4 Dissoziation
- P5 Oberflächenadsorption oder Wandstöße
- P6 Rekombination

Die Prozesse, bei denen hauptsächlich Energietransfer stattfindet, sind die Prozesse P1, P2 und P5. Diese könnten zur Akkumulation von Energie auf bestimmte Spezies führen, aber auch zur Verteilung auf verschiedene Spezies, abhängig von der Effizienz der einzelnen Transferprozesse.

Eine besondere Rolle spielt der Prozess der Oberflächenadsorption / Wandstöße P5. Auf diesem Wege kann Energie aus der Gasphase entfernt werden, wenn das Partikel nach der Energieabgabe unverändert desorbiert. Auch können an der Oberfläche Reaktionen stattfinden, die in der Gasphase nicht oder nur langsam ablaufen. In beiden Fällen wird dem System Energie entzogen und – finden keine Folgereaktionen statt – geht diese Energie dem Reaktionssystem verloren.

Die Prozesse P3 und P4 entsprechen den Reaktionen 4.8 - 4.11 im vorherigen Abschnitt. An dieser Stelle interessiert jedoch nicht die Erzeugung von Ionen und neutralen Fragment selbst, sondern die dabei stattfindende Übertragung von Energie und, im Fall der Ionisierung, die Änderung der Ladungsträgerdichte. Dadurch werden auch die Energieverteilung der Elektronen und die elektrische Leitfähigkeit des Plasmas verändert, was wiederum das in der Entladung herrschende elektrische Feld und damit die auf einzelne Ladungsträger übertragene Energiemenge beeinflusst.

Die Rekombination P6 von Ionen / Elektronen bzw. Atomen und Molekülfragmenten stellt den Umkehrprozess von P3 und P4 dar. Die Rekombination von Ionen und Elektronen kann direkt erfolgen und das entstehende Neutralteilchen kann sich durch Emission eines Photons stabilisieren. Dies ist ein für das typische Leuchten eines Plasmas verantwortliches Phänomen. Ein Teil der Energie im Plasma geht auf diesem Weg verloren. Die

Rekombination zweier Neutralteilchen benötigt zwingend einen dritten Stoßpartner für die Stabilisierung, weshalb dieser Prozess wesentlich unwahrscheinlicher ist und die Dichte von Atomen und Radikalen deshalb viel Größer sein kann als, als die der Ionen.

#### 4.9.3 Diskussion des Reaktionsmechanismus der $\text{NH}_2$ -Entstehung

Für das System  $\text{N}_2/\text{H}_2$  wurde eine große Zahl an Prozessen untersucht. In Tabelle 2 sind einige dieser Prozesse aufgeführt, deren möglicher Einfluss auf die beobachteten Teilchendichten diskutiert werden soll.

Aufgrund des niedrigen Ionisationsgrades werden keine Reaktionen, an denen Ionen beteiligt sind, berücksichtigt. Gasphasenreaktionen zwischen Radikalen wie z.B. R12 - R18 werden ebenso ausgeschlossen. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit  $10^{-11} - 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  sehr groß, durch die geringen Dichten der Radikale sind Reaktionen zwischen diesen Spezies jedoch langsam. Beispielhaft sind in R1 - R5 einige Energietransferprozesse als Reaktionen dargestellt. Wie erwähnt, können solche Prozesse indirekt Einfluss auf die chemischen Reaktionen im Plasma nehmen, indem angeregte Teilchen erzeugt werden. Diese Einflüsse werden rechnerisch nicht berücksichtigt. Bei der Diskussion der Ergebnisse ist sie jedoch zu bedenken.

S1-3 bezeichnen exemplarisch einige Reaktionen an Oberflächen. Oberflächenreaktionen wurden als entscheidend für die Erzeugung von  $\text{NH}_3$  ermittelt [59], was wiederum als wichtige Größe in die Überlegungen zur  $\text{NH}_2$ -Produktion eingeht. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen sind nicht genannt, eine große verfügbare Oberfläche wurde aber als vorteilhaft für die  $\text{NH}_3$ -Erzeugung festgestellt [68]. Aus diesem Grund sollte  $\text{NH}_3$  hier, in einem Mikroplasma nahe einer Oberfläche, auch eine wichtige Rolle spielen. Oberflächen können sowohl als Ort für die Anreicherung von reaktive Teilchen dienen und Reaktion so befördern, als auch freiwerdende Reaktionsenergie aufnehmen und die Produkte stabilisieren.

Für die reaktionskinetische Betrachtung der Produktion von  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  wurden die Daten der Reaktionen R6-R11 berücksichtigt. Diese Reaktionen basieren auf durch Elektronenstoß aus ihren Molekülen erzeugten N- und H-Atomen und in großer Menge verfügbarem  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  sowie dem ebenfalls stabilen  $\text{NH}_3$ . Eine Reaktion zwischen H-Atomen und  $\text{N}_2$  wurde in der Literatur nicht gefunden.

Beachtenswert sind besonders R6, R7 und R8, die die Reaktion eines N-Atoms mit H<sub>2</sub> beschreiben. R7 berücksichtigt noch eine Vibrationsanregung ( $E_v$ ) von H<sub>2</sub>, was zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend dieser zusätzlichen Energie führt. Die für R6 und R8 gefundenen Geschwindigkeitskonstanten sind bei Energien von 1-2 eV etwa gleich groß.

**Tabelle 2:** Geschwindigkeitskonstanten wichtiger Prozesse im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Plasma

Nr.	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	Referenz
		$k \text{ (cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$	
R1	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}({}^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}) + \text{N}({}^4\text{S})$	$2 \times 10^{-12}$	[73]
R2	$\rightarrow \text{N}_2(\text{X}) + \text{N}({}^2\text{P})$	$4 \times 10^{-11} (300 \text{ K}/T)^{2/3}$	[74][75][76]
R3	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2(\text{X}) \rightarrow 2 \text{ N}_2(\text{X})$	$3 \times 10^{-16}$	[76]
R4	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}) + \text{N}_2(\text{B})$	$7 \times 10^{-11}$	[77]
R5	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2(\text{X}) + \text{NH}_3^*$	$1,6 \times 10^{-10}$	[78]
R6	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NH}$	$2,3 \times 10^{-12}$	[79]
R7	$\text{N} + \text{H}_2(\text{v}) \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	$K_i = 4 \times 10^{-10} (T/300\text{K})^{0,5} \exp$ $[-E_A/T + 0,3 \cdot E_v/T]$	[67]
R8	$\text{N} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	$3,8 \times 10^{-10} \exp[-15775 \text{ K}/T]$	[80]
R9	$\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$8,4 \times 10^{-14} (T/300\text{K})^{4,1} \exp[-4760 \text{ K}/T]$	[81]
R10	$\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$9,0 \times 10^{-19} T^{2,4} \exp[-4991 \text{ K}/T]$	[82]
R11	$\text{N}({}^2\text{D}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_2$	$1,1 \times 10^{-10}$	[83]
R12	$\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2$	$5 \times 10^{-11}$	[84]
R13	$\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	$5,4 \times 10^{-11} \exp[-165 \text{ K}/T]$	[85]
R14	$\text{H} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}$	$6,6 \times 10^{-11} \exp[-1840 \text{ K}/T]$	[85]
R15	$\text{N} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}/\text{H}_2$	$1,2 \times 10^{-10}$	[67]
R16	$\text{NH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	$5,96^{-11} \exp[-7782 \text{ K}/T]$	[86]
R17	$\text{N} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	$1,2 \times 10^{-10}$	[67]
R18	$\text{H} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}$	$3,2 \times 10^{-11}$	[80]
S1	$\text{NH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{f}) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{F}_v + \text{S}_v$		[68]
S2	$\text{NH}_2 + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{S}_v$		[68]
S3	$\text{NH}(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{S}_v$		[68]

s,f: physisorbiert S<sub>v</sub>,F<sub>v</sub>: freie Oberflächenstellen

Die Reaktionsgeschwindigkeit von  $\text{NH}_3$  mit N oder H zum  $\text{NH}_2$ -Radikal ist in R9 bis R11 quantifiziert. Die daraus hervorgehenden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Wasserstoffatomen R9 und R10 sind bei einer Umgebungstemperatur von ca. 800 K und Teilchenenergie von 1-2 eV etwa gleich in der Größenordnung  $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von  $\text{NH}_3$  in der durch R11 beschriebenen Reaktion mit einem energiereichen N-Atom ist demnach effizienter als durch ein H-Atom. Diese steht jedoch in Konkurrenz zur bereits genannten R7 und R8. Wasserstoffatome haben diese Konkurrenz nicht.

#### 4.9.4 Vergleichende Diskussion

Als Ausgangspunkt für die Diskussion der gezeigten Ergebnisse dient die Untersuchung, die van den Oever und van Helden an thermischen  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Plasmen durchführten [51]. Durch eine in einer Düsenanordnung gezündeten Lichtbogenkaskade wurden hier Stickstoff-Wasserstoffmischungen von ca. 400 mbar gegen einen Niederdruck von 0,2 mbar expandiert. Das so generierte Plasma ist charakterisiert durch einen hohen Ionisations- und Dissoziationsgrad und durch thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und schweren Partikeln. ( $T_e \approx T_i \approx T_g \approx 1 \text{ eV}$ ). In der genannten Arbeit wurde eine Reihe möglicher Reaktionswege, die zur Produktion von NH und  $\text{NH}_2$  führen, diskutiert [51].

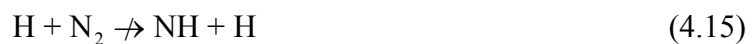
Als Schlüsselprozesse für die Erzeugung von  $\text{NH}_x$  in diesem Plasma, wurde die Dissoziation von  $\text{N}_2$  in energiereiche N-Atome und die darauf folgenden Reaktionen gefunden. Die Dissoziationsenergie von  $\text{N}_2$  beträgt 9,8 eV. Die entstehenden Fragmente weisen also große Energiegehalte auf und sind entsprechend reaktiv. Die wichtigste Folgereaktion ist die Reaktion mit  $\text{H}_2$ , (R6 und R8) wobei gleichzeitig die  $\text{H}_2$  Bindung gespalten wird und eine neue reaktive Spezies, nämlich NH, entsteht.

$\text{H}_2$  und H-Atome (Dissoziationsenergie  $\text{H}_2$  ist 4,5 eV) spielen eine sekundäre Rolle, sie können mit N-Atomen oder NH/ $\text{NH}_2$ -Fragmenten reagieren, sind aber selbst schlecht in der Lage, die  $\text{N}_2$ -Bindung zu spalten. Die Anregung von  $\text{H}_2$  kann die Reaktion mit N-Atomen jedoch begünstigen (R7) [67].

Gordiets [67]-[68] (und Referenzen darin) und van den Oever folgerten außerdem aus Rechnungen und verfügbaren Messdaten, dass an den Oberflächen im Reaktor Reaktionen zwischen zum Teil adsorbierten H, N, NH und  $\text{NH}_2$  zum Aufbau von  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3$  führen. Diese Spezies können dann desorbieren und in der Gasphase an weiteren Reaktionen teilnehmen.

Die Autoren schlossen, dass in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, also der in das Plasma eingespeisten  $N_2/H_2$ -Mischung, unterschiedliche Reaktionen für die  $NH$ - und  $NH_2$ -Produktion bestimmend sind. Die genannte Reaktion R6 bzw. R8 ist die Hauptquelle für  $NH$ -Radikale. Mit steigendem Wasserstoffanteil sinkt die Effizienz dieser Reaktion und ebenso die beobachtete  $NH$ -Dichte. Gleichzeitig steigt jedoch die Dichte von  $NH_2$ . Der dort beobachtete Trend läuft genau entgegengesetzt zu der in der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtung in Abschnitt 4.8.3 zur Abhängigkeit der  $NH_2$ -Dichte von der Eduktzusammensetzung und vom Abstand.

Der laut van den Oever bestimmende Mechanismus für die  $NH_2$ -Produktion ist eine steigende Menge an  $NH_3$  welches bei Oberflächenreaktionen an den Reaktorwänden entsteht. Dort adsorbieren  $NH_x$ -Radikale, die mit den in zunehmender Menge verfügbaren Wasserstoffatomen reagieren und so  $NH_{x+1}$ , also  $NH_2$  und  $NH_3$ , bilden. Nach Desorption und Rückkehr ins Gasvolumen sind diese Spezies dann anfällig für Wasserstoffabstraktion (R9 - R11) durch energiereiche Wasserstoffatome. Über diesen Weg können auch die Wasserstoffatome Einfluss auf das Geschehen nehmen und es kommt mit zunehmendem  $H_2$ -Anteil zu einem Anstieg der  $NH_2$ -Dichte. Für eine Beteiligung an direkten Aufbaureaktionen, wie z.B. die Reaktionen



ist das Wasserstoffatom nicht reaktiv genug, bzw. ist ein weiterer Stoßpartner nötig.

Gordiets diskutierte unter Zuhilfenahme von Computersimulationen und vorhandener Messdaten einige grundlegende Abhängigkeiten in  $N_2/H_2$ -Glimmentladungen, welche auch für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von Bedeutung sind [67],[68].

In Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtungen wurde dort eine mit dem Stickstoffanteil steigende Dichte des  $NH_2$ -Radikals simuliert. In der Darstellung der Daten in Abb. 9 in [67] findet sich ein Maximum bei ca. 20% Wasserstoffanteil. Für die Dichte des  $NH$ -Radikals liegt das Maximum bei 50%, die Abnahme der Dichte ist in Richtung eines größeren Wasserstoffanteils etwas stärker als in Richtung eines größeren Stickstoffanteils.

Als Hauptprozesse der  $NH_2$ -Produktion wurden die Reaktionen R5 und R11 bestimmt, also Prozesse, die auf angeregtem Stickstoff bzw. Stickstoffatomen und Ammoniak basieren. Dies

steht im Gegensatz zu der oben genannten Interpretation von van den Oever, nach der im dominanten Prozess Wasserstoffatome mit Ammoniak zu  $\text{NH}_2$  reagieren.

Wie lassen sich diese scheinbaren Widersprüche zwischen den verschiedenen experimentellen und theoretischen Daten auflösen? Vermutlich handelt es sich hierbei um einen Effekt, der seine Ursache in den verschiedenen Plasmen herrschenden Entladungsregimen, und damit dem Strom/Spannungsverhältnis hat.

#### 4.9.5 Das reduzierte elektrische Feld $E/N$ der verschiedenen Systeme

Van Helden untersuchte die Produktbildung einer Bogenentladung bei ca. 400 mbar, in der eine Spannung von etwa 100 V über eine Strecke von 5 cm abfällt. Als elektrisches Feld ergibt sich rechnerisch also maximal 20 V/cm bei 400 mbar, ein  $E/N$  von rechnerisch  $1.9 \times 10^{-18} \text{ Vcm}^2$  und eine Energie von im Mittel  $5 \times 10^{-4} \text{ V}$  pro freier Weglänge. Für diese Plasmaquelle sind mittlere Elektronentemperaturen von  $\sim 1 \text{ eV}$  angegeben [87],[88].

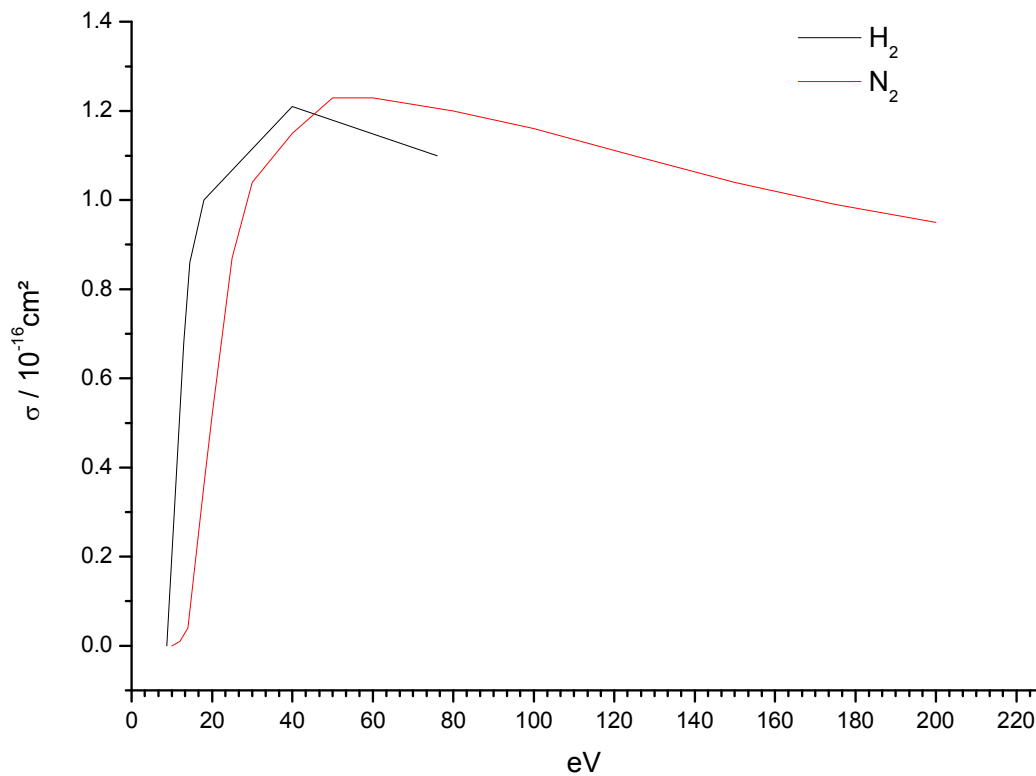
Die Untersuchung von Gordiets fand an einer Glimmentladung bei 2 Torr statt, wobei das elektrische Feld einen Maximalwert von 37 V/cm erreichte, rechnerisch ein  $E/N$  von  $5 \times 10^{-16} \text{ Vcm}^2$ . Gefunden wurde außerdem eine Abhängigkeit des in der Entladung herrschenden elektrischen Feldes vom Verhältnis Stickstoff zu Wasserstoff. Der Maximalwert wird bei 5-10%  $\text{H}_2$  erreicht und sinkt dann ab bis zum reinen Wasserstoff-Plasma, wo nur noch 85% des Maximalwerts erreicht werden. Aus der Simulation ging ein reduziertes elektrisches Feld  $E/N$  hervor, welches von  $11,5 \times 10^{-16} \text{ Vcm}^2$  bis auf ca. auf  $7,5 \times 10^{-16} \text{ Vcm}^2$  (65%) seines Startwerts abfällt, entsprechend einer mittleren Energie von 0,14 V pro freier Weglänge.

In unseren Untersuchungen an MSE-Plasma herrschten Spannungen von mehr als 200 V an einem Elektrodenspalt von 70  $\mu\text{m}$  Breite [34], was ein Feld von über 30 kV/cm erzeugt. Rechnerisch ergibt sich  $E/N$  damit zu  $5,5 \times 10^{-14} \text{ Vcm}^2$ , entsprechend einem Wert von 15 V pro freier Weglänge. Für ähnliche Entladungskonfigurationen wurden maximale Elektronenenergien (nicht  $T_e$ ) von über 20 eV bestimmt [89].

Diese unterschiedlichen Bedingungen führen also zu stark unterschiedlicher mittlerer und maximaler kinetischer Energie der Elektronen im Plasma. Die Effizienz von Dissoziations-, Anregungs- und Ionisationsprozessen durch Stöße ist abhängig von der kinetischen Energie,



und zwar nicht nur hinsichtlich der aufzubringenden Dissoziationsenergie, sondern auch hinsichtlich des entsprechenden Wechselwirkungsquerschnitts  $\sigma$ , wie in Abb. 52 dargestellt.



**Abb. 52** Elektronenstoßquerschnitte  $\sigma$  für die  $H_2$ -und  $N_2$ -Dissoziation [91],[92].

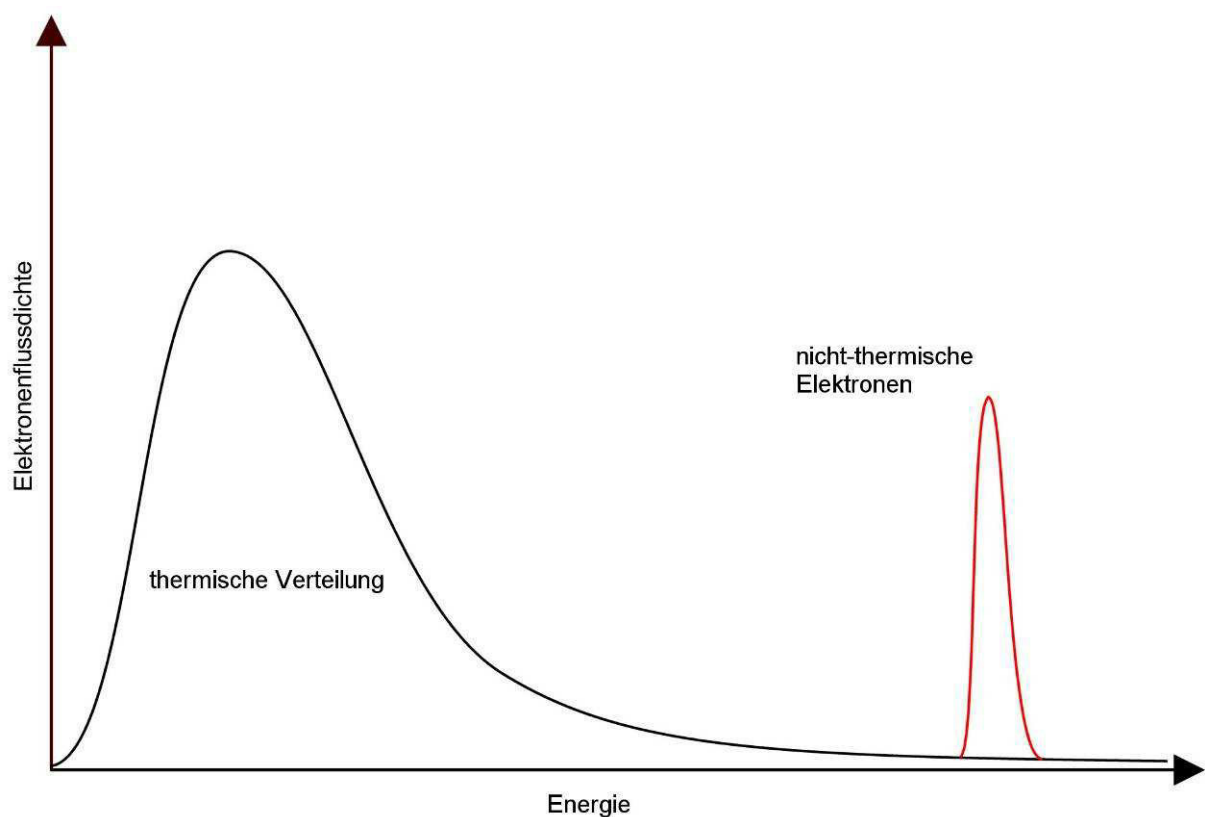
Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass je nach kinetischer Energie der Elektronen unterschiedliche Reaktionskanäle, die im Ergebnis zu  $NH_2$  führen, bedient werden. Dabei sind die Erzeugung reaktiver N- und H- Atome die vermuteten Schlüsselprozesse, also:



Zwischenstufen wie Ionisation und Rekombination, Voranregung etc. werden an dieser Stelle vernachlässigt, ebenso der genaue Zustand der Produktatome. Bei kleinem reduziertem elektrischen Feld  $E/N$  sind die Prozesse, die große Energie benötigen, gegenüber denen, die niedrige benötigen, offensichtlich im Nachteil, in diesem Fall betrifft das die Erzeugung von N-Atomen. Neben der halb so großen Dissoziationsenergie hat  $H_2$  bei niedriger Elektronenenergie einen größeren Elektronenstoßquerschnitt als  $N_2$ . Mit steigender Energie

gleichen sich die Querschnitte an und bei sehr hoher Energie  $> 40$  eV ist der Querschnitt für das  $N_2$  größer als der des  $H_2$  (siehe Abb. 52).

Die Energieverteilung von Elektronen in nicht-thermischem Plasma ist schematisch in Abb. 53 dargestellt. Darin ist das zweite Maximum bei großen Energien leicht zu erkennen [28]. Dieses Charakteristikum beschreibt eine entscheidende Eigenschaft nicht-thermischer Plasmen: Das zusätzliche Vorhandensein weniger, aber dafür hochenergetischer Elektronen, neben der „normalen“, thermischen Energieverteilung, deren Energieverteilung nicht der Maxwell-Boltzmann-Verteilung entspricht.



**Abb. 53** Qualitative Flussdichtefunktion der Elektronenenergie in nicht-thermischem Plasma [28].

Visscher *et al.* berechneten für eine Stickstoff/Sauerstoff/ $CO_2$ -Glimmentladung für reduzierte elektrische Felder  $E/N$  ab  $5 \times 10^{-16} \text{ Vcm}^2$  einen schnell ansteigenden Anteil von Elektronen mit Energie von  $> 8$  eV. Ab  $E/N > 10^{-15} \text{ Vcm}^2$  überschreitet der Anteil der Elektronen mit Energie  $\geq 10$  eV die Marke von 0,15% [93]. Trotz der unterschiedlichen chemischen Systeme kann eine qualitative Ähnlichkeit zwischen den beiden Energieverteilungen angenommen werden. Die direkte Dissoziation von  $N_2$  ist im hier untersuchten  $H_2/N_2$ -Plasma mit  $E/N$

$5 \times 10^{-14} \text{ Vcm}^2$  also problemlos möglich. Diese Überlegungen werden im Folgenden durch kinetische Rechnungen gestützt.

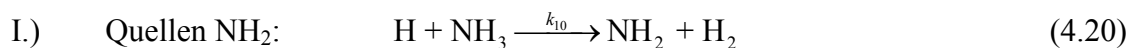
#### 4.9.6 Reaktionskinetik

Die Dichten der Reaktionsteilnehmer bleiben, während das Plasma brennt, konstant, es gilt also die Steady-State Bedingung

$$\frac{d[n_i]}{dt} = 0 \quad (4.19)$$

Für den Ansatz einer reaktionskinetischen Rechnung unter Einbeziehung der mutmaßlich wichtigsten Reaktionen wurden mehrere Annahmen getroffen, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Die Produktion (I.) von  $\text{NH}_2$  findet ausschließlich über den Abbau von  $\text{NH}_3$  durch Wasserstoff- und Stickstoffatome (R9/10, R11) statt. Alle anderen Reaktionen sind entweder zu langsam oder die Dichten der beteiligten Partikel (Ionen) sind zu niedrig, um eine Rolle zu spielen. Welche Reaktionen sich hinter dem Abbaumechanismus von  $\text{NH}_2$  befinden, wird nicht näher bestimmt.

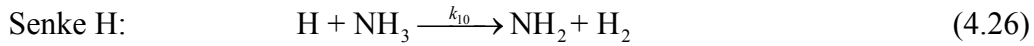
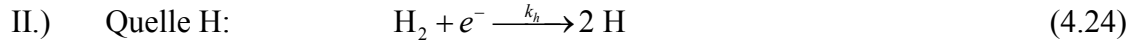


Unter Berücksichtigung der Steady-State Bedingung ergibt sich dann für die  $\text{NH}_2$ -Dichte

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NH}_2]}{dt} &= k_{10}[\text{H}][\text{NH}_3] + k_{11}[\text{N}][\text{NH}_3] - k_d[\text{NH}_2][\text{R}] = 0 \\ [\text{NH}_2] &= \frac{(k_{10}[\text{H}] + k_{11}[\text{N}])[\text{NH}_3]}{k_d[\text{R}]} \end{aligned} \quad (4.23)$$

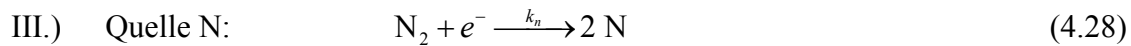
Die für die Reaktion benötigten Wasserstoff- (II.) bzw. Stickstoffatome (III.) werden über Elektronenstoß aus den Molekülen in ihre Atome dissoziiert, was hier wie eine chemische Reaktion behandelt wird. Die Konstanten  $k_{16}$  und  $k_{17}$  weisen die Besonderheit auf, von der

Elektronenenergie abhängig zu sein. Die Produktion von NH in (II.) hat außer der Bereitstellung von weiteren H-Atomen keinen Einfluss.



Analog zu (I) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_h[\text{H}_2][e^-] + k_8[\text{N}][\text{H}_2] - k_{10}[\text{H}][\text{NH}_3] = 0 \\ [\text{H}] &= \frac{k_h[\text{H}_2][e^-] + k_8[\text{N}][\text{H}_2]}{k_{10}[\text{NH}_3]} \end{aligned} \quad (4.27)$$



Für die Dichte der N-Atome wird auf gleichem Wege erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}]}{dt} &= k_n[\text{N}_2][e^-] - k_{11}[\text{N}][\text{NH}_3] - k_8[\text{N}][\text{H}_2] = 0 \\ [\text{N}] &= \frac{k_n[\text{N}_2][e^-]}{k_{11}[\text{NH}_3] + k_8[\text{H}_2]} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Die Dichte von  $\text{NH}_3$  wurde als ein von der Gaszusammensetzung unabhängiger Parameter in das Modell eingefügt. Da Ammoniak fast ausschließlich in Oberflächenreaktionen erzeugt wird, ist dieser Zusammenhang schwierig zu modellieren. Substitution von [N] und [H] in Gl. 4.23 ergibt schlussendlich:

$$[\text{NH}_2] = \frac{1}{k_d[\text{R}]} \left( k_h[e^-][\text{H}_2] + \frac{k_8 k_n[\text{N}_2][e^-][\text{H}_2]}{k_{11}[\text{NH}_3] + k_8[\text{H}_2]} + \frac{k_{11} k_n[\text{N}_2][e^-][\text{NH}_3]}{k_{11}[\text{NH}_3] + k_8[\text{H}_2]} \right) \quad (4.32)$$

Die vollständige Rechnung befindet sich im Anhang 6.2.2. Die Erzeugung von  $\text{NH}_2$  ist demnach abhängig von den Vorfaktoren der Summanden, also von 1.)  $k_h$  2.)  $k_8 k_n / k_{11}$ , und 3.)

$k_{11}k_n/k_{11}$ . Es lässt sich nun das Verhalten von Gleichung 4.32 für unterschiedliche Verhältnisse dieser Vorfaktoren untersuchen.

Die ersten zwei Summanden beschreiben angenähert die Produktion von  $\text{NH}_2$  durch Wasserstoffabstraktion von  $\text{NH}_3$  durch Wasserstoffatome, der dritte Summand den analogen Weg durch Stickstoffatome.

Der zweite Summand weist die Besonderheit auf, dass er die Produktion von Wasserstoffatomen bei der Bildung von  $\text{NH}$ -Radikalen beinhaltet. Die anderen Summanden beschreiben die Dissoziation von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  durch Elektronenstoß.

Je nachdem, welcher dieser Abstraktionsprozesse dominant ist, zeigt sich folglich ein Anstieg der  $\text{NH}_2$ -Produktion mit steigendem Wasserstoff- oder mit steigendem Stickstoffanteil in der Gasmischung. Wenn aber Summand 2 groß ist, durchläuft die  $\text{NH}_2$ -Dichte ein Maximum, welches zu hohen  $\text{N}_2$ -Dichten verschoben ist und mit steigender Ammoniakkonzentration flacher wird und zum Mischverhältnis mit gleichen Teilen Stickstoff und Wasserstoff verschoben wird.

Die Ammoniakentstehung wurde, wie erwähnt, nicht in das Modell miteinbezogen, es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Prozesse an den Oberflächen wie in S1 - S3 beschrieben ablaufen [67] und nur wenig von der Energie bzw. Temperatur der Teilchen in der Gasphase abhängig sind, da an Oberflächen eine schnelle Thermalisierung stattfindet. Auch für diese Prozesse ist zunächst das Brechen der  $\text{N}_2$ - und der  $\text{H}_2$ -Bindung notwendig und radikalische Spezies müssen zur Verfügung stehen. Aufgrund der schnellen Thermalisierung ist also nur die Zahl und nicht der Zustand der auf der Oberfläche ankommenden Teilchen wichtig, die Art des Plasmas ist daher weniger relevant.

Die im Modell gefundenen unterschiedlichen möglichen Abhängigkeiten der  $\text{NH}_2$ -Dichte von der Gaszusammensetzung unterstützen, zusammen mit den in dieser und in den genannten Arbeiten gemachten Beobachtungen, dass unterschiedliche Entladungsparameter in gleichen Gasmischungen zu unterschiedlichen Reaktionswegen führen.

In Entladungen mit niedriger Elektronentemperatur, aber hohem Strom (thermische Plasmen), findet eine Anregung und großenteils auch Dissoziation aller anwesenden Moleküle statt. Die sehr beweglichen Wasserstoffatome geben durch Stoß und schnelle Rekombination an den Wänden Energie ab und kehren anschließend ins Volumen zurück. Die Energieverteilung der Elektronen wird also zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Durch die große Stromstärke, also die große Menge an verfügbaren Elektronen in der Bogenentladung, ist dieser Einfluss der Wasserstoffatome begrenzt. Es bleibt trotzdem genügend Energie im hochenergetischen

Teil der Verteilung zur Erzeugung von N-Atomen, die mit (vorzugsweise angeregtem)  $H_2$  reagieren.

Das optimale Verhältnis von angeregtem  $H_2$  und H-Atomen zu Stickstoffatomen liegt unter diesen Bedingungen auf Seiten der höheren  $H_2$ -Dichten, also in der Nähe des stöchiometrischen Verhältnisses von N zu H, wie es in  $NH_2$  und  $NH_3$  auftritt, also 66-75%.

Unter den Bedingungen von Glimmentladungen ist eine geringere Elektronendichte vorhanden, die Zahl der aktivierenden Stöße ist also insgesamt geringer. Dafür kann in einem Stoß aber wesentlich mehr Energie übertragen werden. Unter diesen Umständen ist es wichtig, dass ein Stoß direkt eine Folgereaktion induziert, indem hochenergetische N-Atome generiert werden, welche auch mit „kaltem“, also nicht angeregtem  $H_2$ , reagieren können. Hierfür ist eine große  $N_2$ -Dichte vorteilhaft. Der „Umweg“ über die  $H_2$ -Anregung ist also nicht notwendig bzw. sogar unvorteilhaft, denn die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregtes Wasserstoffmolekül überhaupt auf ein Stickstoffatom trifft, ist bei den niedrigen Dichten der beiden Spezies in der Glimmentladung wesentlich geringer als in einem Starkstromlichtbogen.

## 5 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass mit einem MSE-Plasma, gezündet in stickstoff- und wasserstoffhaltigen Gasmischungen, NH- und NH<sub>2</sub>-Radikale erzeugt werden.

Die verschiedenen Plasmen wurden bei Drücken von 6 bis 40 mbar und Leistungen von 20 bis 45 W betrieben. Verwendet wurden Mischungen aus Argon und Ammoniak sowie aus Stickstoff- und Wasserstoffgas.

Die Radikale wurden mit der Kombination aus CRDS und PLIF nicht nur quantitativ, sondern auch mit örtlicher Auflösung detektiert. Für das NH-Radikal war darüber hinaus auch eine zeitaufgelöste Messung der Dichte durch PLIF möglich.

Hauptaugenmerk dieser Arbeit war auf das NH<sub>2</sub>-Radikal gerichtet, welches sich mit CRDS sehr gut detektieren ließ, aufgrund seiner langen Fluoreszenzlebensdauer von 10 µs jedoch bedingt mit PLIF. Umgekehrt konnte die Detektion von NH zwar durch CRDS erfolgen, mit PLIF jedoch erheblich besser.

In dieser Arbeit wurden deshalb nur wenige CRDS-Messungen an NH durchgeführt. Diese Messungen können zum Kalibrieren von Fluoreszenzmessungen dienen, so wie in dieser Arbeit PLIF im Wesentlichen verwendet wurde, um die räumliche Ausbreitung der Radikale und das zeitliche Verhalten zu bestimmen.

Die CRDS-Vermessung des NH-Radikals wurde außerdem verwendet, um die Temperatur der Radikale zu bestimmen – ein notwendiger Schritt, um danach die Radikaldichte aus der Absorption einer einzelnen Rotationslinie zu berechnen. Im Stickstoff-Wasserstoff-Plasma wurde eine Temperatur von 820 K bestimmt und im Folgenden für alle weiteren Messungen verwendet.

In Mischungen aus Argon und 2,5-20% Ammoniak konnten NH<sub>2</sub>-Dichten von  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt werden.

Bei der Verwendung von Stickstoff- und Wasserstoffgas wurden etwas kleinere NH<sub>2</sub>-Dichten von  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  bis  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  gefunden. Wie zu erwarten, ist für die Erzeugung von NH<sub>2</sub> ein Abbau von NH<sub>3</sub>, wie er im Argon-Ammoniak-Gemisch stattfindet, effektiver als der komplizierte Aufbau aus N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Die NH<sub>2</sub>-Dichte ist im letzten Fall daher niedriger und

liegt unter der des NH. Für das NH-Radikal wurde im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Plasma eine Dichte von etwas mehr als  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt.

Der Druck konnte über eine Größenordnung (4-20 mbar) verändert werden, die eingekoppelte Leistung (20.45 W) um den Faktor zwei. Außerhalb dieser Druck- und Leistungsbereiche kam es entweder zum Verlöschen des Plasmas oder zur Zerstörung der Elektrode. Die erzeugten Radikaldichten veränderten sich innerhalb dieser Parameter nur wenig; sie bleiben ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

Die NH<sub>2</sub>-Erzeugung aus Wasserstoff und Stickstoff wurde anhand verschieden zusammengesetzter N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischungen untersucht. Dabei wurde hier gefunden, dass bei einem Anteil von 70-80% Stickstoff die größte Dichte von NH<sub>2</sub> erzeugt wird. Dies steht im Gegensatz zu einem in der Literatur beschriebenen Experiment von van den Oever *et al.*[51], wo die günstigste Zusammensetzung einen Überschuss an Wasserstoff aufweist. Dieser scheinbare Gegensatz kann durch die verschiedenen Plasmatypen, welche in der Literatur bzw. in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten verwendet wurden, erklärt werden. Bei dem hier untersuchten Plasma handelte es sich um eine nicht-thermische Glimmentladung, diese ist durch hohe Spannung und niedrigen Strom charakterisiert. Das Experiment von van den Oever *et al.* wurde an einem thermischen Plasma, einer Lichtbogenentladung, durchgeführt. Diese zeigt niedrige Spannung, aber sehr hohe Ströme.

Mechanistische Überlegungen führten zu dem Schluss, dass der bekannte Schlüsselprozess für die Produktion von NH<sub>x</sub>, die Dissoziation des N<sub>2</sub> in energiereiche Atome, in den beiden Entladungsarten unter jeweils etwas anderen Bedingungen optimal verläuft. Grund dafür sind die unterschiedlichen Dissoziationsenergien von 9,8 eV für N<sub>2</sub> und 4,5 eV für H<sub>2</sub>.

In der Bogenentladung ist der Dissoziationsgrad wegen des starken elektrischen Stroms und der großen zugeführten Leistung insgesamt sehr groß und nähert sich der Sättigung. Unter diesen Bedingungen bleibt, selbst nachdem ein großer Teil der Energie für die viel einfachere Spaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls verbraucht ist, genug Energie im System um auch N<sub>2</sub> zu spalten.

In der Glimmentladung ist der Strom niedrig. Die leicht zu spaltenden Wasserstoffmoleküle entziehen dem System bevorzugt einen großen Teil der verfügbaren Energie, es kommt aber nicht zur Sättigung dieses Prozesses; die N<sub>2</sub>-Dissoziation ist entsprechend gehemmt. Durch einen Überschuss von N<sub>2</sub> wird dieser Nachteil ausgeglichen, so dass ein für die NH<sub>2</sub>-Erzeugung vorteilhaftes Verhältnis von N- und H-Atomen bereitgestellt wird.



Die Zersetzung von Ammoniak zu  $\text{NH}_2$  in einem Überschuss aus Argon verlief wie erwartet erfolgreich bei kleinen Anteilen von 5-10% Ammoniak. Bei größeren Anteilen war die gemessene  $\text{NH}_2$ -Dichte rückläufig, bis dann das Plasma bei mehr als 20% Ammoniak beginnt zu verlöschen. Dies deckt sich mit der Vorstellung, dass ein zunehmender Anteil eines schwer zu ionisierenden Gases mit vielen inneren Freiheitsgraden den Ionisationsgrad und die Elektronentemperatur erniedrigt. Durch Elektronenstoß bei solchen Gasen erfolgt leicht Schwingungs- und Rotationsanregung, anstatt Ionisation oder Dissoziation, was im Wesentlichen das Gas erwärmt.

Die räumliche Ausdehnung der Radikaldichte von  $\text{NH}$  konnte mit PLIF und CRDS bestimmt werden, diejenige von  $\text{NH}_2$  nur mit CRDS. Da in der zur MSE parallelen xy-Ebene nur durch PLIF eine Ausdehnung gemessen werden konnte, war dies nur für das  $\text{NH}$ -Radikal möglich. Aus den Fluoreszenzbildern ist zu ersehen, dass bis etwa 1-2 mm über den Rand der MSE hinaus  $\text{NH}$  vorhanden ist.

Beide Spezies zeigten eine abnehmende Dichte mit zunehmendem vertikalen Abstand zur MSE. Es stellte sich aber heraus, dass die Abnahme der Dichte von  $\text{NH}_2$  mit steigender Entfernung von der Quelle viel langsamer verlief als die von  $\text{NH}$ .

Die  $\text{NH}_2$ -Dichten erreichten je nach verwendeter Gasmischung in 10 mm vertikalem Abstand noch etwa die Hälfte bis ein Drittel der Werte, welche unmittelbar oberhalb der MSE gemessen wurden. Beim  $\text{NH}$ -Radikal hingegen konnte eine Abnahme der gleichen Größenordnung bereits in einem Abstand von nur 3-4 mm beobachtet werden.

Der gemessene Zusammenhang zwischen Abstand zur Plasmaquelle und der Dichte von  $\text{NH}$  stellte sich bei Messungen mit PLIF anders dar als bei Messungen, die mit CRDS durchgeführt wurden. Die Fluoreszenzmessungen ergaben eine Abnahme auf nur ein Zehntel des Ausgangswertes nach 2 mm. Diese Diskrepanz kann auf die unterschiedlichen Zeitskalen zurückgeführt werden, auf denen die beiden Methoden arbeiten. PLIF hat eine durch die Dauer des Laserpulses bestimmte Zeitauflösung von einigen Nanosekunden, CRDS-Messungen hingegen finden über die Dauer einer Abklingkurve statt, also über wenige Mikrosekunden bis zu einigen zehn Mikrosekunden. Die Werte der CRDS-Messungen sind also als zeitliche Mittelwerte zu verstehen, die PLIF-Werte als Momentaufnahmen. Die momentane Ausbreitung der  $\text{NH}$ -Radikale war zum Zeitpunkt der PLIF-Aufnahme also erheblich kleiner als im zeitlichen Mittel.

Grundsätzlich ist zu beachten, dass die gemessene Teilchendichte nur begrenzt Rückschlüsse auf die jeweils erreichte Radikalerzeugung bzw. den Radikalfluss erlauben. Die lokalen Dichten sind jeweils Gleichgewichtszustände zwischen dichteerhöhenden und dichteerniedrigenden Prozessen. Wünschenswert sind Experimente, mit denen die einzelnen Prozesse unterschieden werden können, insbesondere Transportprozesse und Reaktionen. Damit könnte dann der tatsächliche vom Plasma ausgehende Fluss an Radikalen bestimmt werden.

Für ein vollständiges Bild werden noch experimentelle Daten für das NH benötigt. Die Untersuchung der NH-Dichte bei unterschiedlichen Randbedingungen, wie Druck, Gaszusammensetzung und Plasmaleistung ist wünschenswert.

Die unterschiedlichen Reichweiten der Radikale sind interessant im Hinblick auf mögliche Anwendungen, da das Verhältnis von NH zu  $\text{NH}_2$ , welches auf ein Substrat trifft, so geregelt werden kann.

Gerade im Hinblick auf Anwendungen in der Oberflächenchemie ist eben nicht die gemessene Dichte, sondern der Fluss an reaktiven Teilchen an die betreffende Oberfläche die Schlüsselgröße. Wie beschrieben, ist dieser Fluss bedingt experimentell zugänglich. NH und  $\text{NH}_2$  haben jedoch unterschiedliche Reichweiten. Durch den Abstand zwischen Substrat und Plasmaquelle kann also zu einem gewissen Grad ohne Kenntnis des Flusses bestimmt werden, in welchem Verhältnis NH und  $\text{NH}_2$  das Substrat erreichen. Es wäre dann interessant zu untersuchen, bei welchem Abstand was für eine und in welchem Ausmaß Oberflächenmodifikation erfolgt. Damit ließen sich Rückschlüsse auf die Art des Bildungsmechanismus und die dafür hauptverantwortliche Spezies ziehen.

Mit PLIF konnte weiterhin gezeigt werden, dass eine Änderung der Dichte von NH synchron mit der durch den Plasmagenerator erzeugten RF-Spannung auftritt, also eine mit 13,56 MHz periodische Änderung aufweist. Die Darstellung des Dichteverlaufs mit der Zeit ergibt eine Kurve mit sägezahnartigem Aussehen, wobei jeder einzelne Sägezahn eine volle Periode (73,7 ns) einnimmt. Dies ist ein Hinweis auf asymmetrisches Entladungsverhalten, ein bekanntes Phänomen der verwendeten Entladungskonfiguration. Bei einer symmetrischen, sinusförmigen Anregung würde man sonst erwarten, dass bei jeder Halbwelle von 36,9 ns die gleichen Prozesse ablaufen. Es sollte dann dementsprechend ein zeitlicher Verlauf der NH-Dichte entstehen, der sich auf derselben Zeitskala wiederholt. Der abrupte Rückgang der NH-Dichte in jeder Periode auf ihren Minimalwert (innerhalb weniger ns) zeigt dabei, dass die

Verlustmechanismen für diese Spezies im Plasma sehr schnell sind, was auch plausibel macht, dass die NH-Konzentration bereits 2 mm von der Plasmaquelle entfernt kaum detektierbar ist.

Interessant wäre es, den Bildungsmechanismus von NH und NH<sub>2</sub> im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Plasma weiter zu untersuchen, insbesondere die vorgeschlagene Abhängigkeit vom Strom und der Elektronentemperatur. Idealerweise ließe sich ein Plasmaexperiment konstruieren, in dem diese Größen unabhängig voneinander eingestellt werden können.

Für die Erzeugung von NH<sub>x</sub> sind die N- und H-Atome Schlüsselspezies, entsprechend nützlich wäre es, ihre Dichten und die entsprechenden Parameter für ihre Erzeugung direkt zu untersuchen.

In den dargestellten Ergebnissen ist davon ausgegangen worden, dass im gesamten Plasma alle untersuchten Spezies die gleiche Temperatur haben. Dies ist die grösste Näherung, welche den Ergebnissen zugrunde liegt. Im Hinblick auf die im Plasma ablaufenden Reaktionen ist die Besetzung der einzelnen Rotationsniveaus von NH und NH<sub>2</sub> im Vergleich interessant. Vor allem betrifft dies die Abhängigkeit der Besetzungsverteilung vom Abstand zur Plasmaquelle und die zeitliche Änderung, also die von der Phase des RF-Generators abhängige. Letztere kann nur durch PLIF und daher nur für NH gemessen werden. Über diesen Weg ließe sich vielleicht tatsächlich zwischen Transport und Reaktion unterscheiden. Am Ort und zum Zeitpunkt der Reaktion sollte eine ungewöhnliche bzw. andere Besetzungsverteilung gefunden werden als entfernt von diesem Ort. Während eines Transports stellt sich thermisches Gleichgewicht ein, man müsste dann mit steigender Entfernung vom Entstehungsort zunehmend die Angleichung an die thermische Besetzungsverteilung beobachten.

Abschließend bleibt zu sagen, dass die Erzeugung von NH<sub>x</sub>-Radikalen mit der eingesetzten MSE problemlos in unterschiedlichen Gasen und bei moderatem Druck möglich ist. Erfreulicherweise lässt sich, hauptsächlich durch die Wahl der Zusammensetzung, die Dichte der Radikale regeln. Dies ist ein für mögliche Anwendungen nützlicher Umstand.

Durch die Wahl des Plasmaregimes (Bogenentladung oder Glimmentladung) besteht nach den gefundenen Ergebnissen die interessante Möglichkeit, für eine bestimmte Zusammensetzung und je nach gewünschter Zielspezies die jeweils passende Entladungsform zu verwenden.

Die Plasmachemie, selbst wenn wie hier nur ein kleiner Ausschnitt der stickstoff-wasserstoffhaltigen Plasmen betrachtet wird, bleibt ein kompliziertes Forschungsgebiet. Die Vielzahl der Zustände, die jedes Teilchen annehmen kann, und die Summe der unterschiedlichen Wechselwirkungen, die zwischen den Teilchen in jedem dieser Zustände stattfinden können, sind dafür der Grund. Wie gezeigt, kann es aber lohnend sein, einzelne Prozesse herauszugreifen und genauer zu untersuchen.

## 6 Anhang

### 6.1 Programmcode

#### 6.1.1 Matlab Linearfit auf WR MXi 64, Steuerung Radiant Dyes DLmidi

```
LLvl = -0.1474; % Level in Volt, ueber dem der Fit durchgefuehrt wird
ULvl = -0.0278; % " unter "
n = 5; % Schuss pro Wellenlänge
M = min(WformIn1);
if M >= LLvl && M <= ULvl
    iy = (log(abs(WformIn1)));
    ix = [0:length(iy)-1]'/10000000000;
    out = fit(ix,iy,flin,opt);
    ydata(size(ydata,1),j) = 1/out.a
    ParamOut = 1/out.a;
    j = j+1;

    if j == n+1
        j = 1;
        fprintf(srl,'!GD'); %!GD abwärtsschritt, !GU aufwärts
        fprintf(srl,'!GD');
        fprintf(srl,'!GD');
        fprintf(srl,'!GD');
        ydata(size(ydata,1)+1,1) = 0;
    end
end

end

%%diesen "kommentar" in die MATLAB Konsole schreiben, da Verbindung zum
Laser, setup der Fitfunktion etc. nur einmal gemacht werden muß
%srl = serial('COM1','BaudRate',4800,'StopBits',2);
%open(srl);
%opt = fitoptions('METHOD','LinearLeastSquares');
%flin = fitttype({'x','1'});
%j = 1;
%ydata = 0;
%%-
```

#### 6.1.2 Matlab Datenaufnahme Oszi NH<sub>2</sub>, Lambda Physik LPD 3000

```
[Y,I] = min(flipud(WformIn1));
if min(WformIn1)<=-0.137 && I >= 2350% && min(WformIn1)>=-0.155.6
    i=i+1;
    fnm=['D:\260411\260411' num2str(i) '.mat'];
    save(fnm,'WformIn1','-MAT'); %speichert Wellenform

    ParamOut=mod(i,20); %dieser Parameter kann vom Pass/Fail
                        %Testsystem des Oszilloskops verwendet
                        %werden

    if mod(i,20)==0
        %fprintf(srl,'!GD'); %!GD abwärtsschritt, !GU aufwärts
        %pause(0.1);
        %fprintf(srl,'!GD');
        pause(0.2);
    end

end
```

```

end

%%diesen "kommentar" in die MATLAB Konsole schreiben, da Verbindung zum
Laser, setup der Fitfunktion etc. nur einmal gemacht werden muss:
%i = 1;

```

### 6.1.3 Nachträgliche Anpassung mit Matlab

Die entsprechend dem Programm unter 6.1.2 aufgenommenen Daten können mit dem folgenden Programm ausgewertet werden.

```

function CRD
% Version: 1.00, Copyright Laserchemie, K.-H. Gericke, 2010
%
% CRDfit fits exponential decays to data of all files in a directory.
% Needs lab file EIN
%
%global xys xy
try matlabpool open local 8, catch, end

k=1
while true
Folders(k).dir = uigetdir('c:\', 'Find Directory for fitting the data');
char(Folders.dir);
choice = questdlg('Another directory?', ...
    'Number of Folders', 'Yes', 'No', 'No');
    switch choice
        case 'No', break;
        case 'Yes', k = k+1;
    end
end
bgrd = 0; % fit with background? 1=yes; 0=no

choice = questdlg('Fit with background?', ...
    'Fit Model', 'Yes', 'No', 'Quit', 'No');
    switch choice
        case 'Quit', return;
        case 'Yes', bgrd=1;
    end

for j=1:k
psource = Folders(j).dir
cd(psource); % now we are in the choosen directory
fs = dir(psource); % files as struct array: name,...
fs = fs(3:end); % first two are '.' and '..'
nf = length(fs); % number of files in directory
fid = fs(1).name; % we need the filename only
fs = char(fs.name); % list of filenames
n=20; % Zahl der Mittelungsschüsse
pref=fs(1,1:cofs); % Dateinamenoffset (meistdatum/messungsnr etc
flst=zeros(nf,1); % "-" entsprechender string
for l=1:nf % list of numerical filenames
    flst(l) =str2num(fs(l,cofs+1:strfind(fs(l,:),'.')-1));
end
flst=sort(flst);

t=2e-9; %read time spacing
t=t*1e+9; % time spacing unit in ns
lo = 150; % cut the first lo points
y = load(fid); %read first file to determine length
y = y.WformIn1(lo:end);

lg = length(y); % Anzahl der Datenpunkte
Io = min(y); % get starting point for a
x = t*(0:lg-1); % create x axis in ns
o = fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','MaxFunEvals',1500,...
    'TolFun',10^-8, 'TolX',10^-6); %,'Display','iter'
o.Start = [Io t*lg/3]; % the starting parameter values
o.Lower = [Io*5 t*lg/50];
o.Upper = [0 t*lg];
fct = 'a*exp(-x/tau)';

```

```

out=zeros(nf,4+bgrd); % preallocate result arrays
avg=zeros((ceil(nf/n)),4+bgrd);

xys = {'Fileno.' 'sse' 'Amplitude' 'tau'};
if bgrd==1
    fct = [fct '+u']
    o.Start(3) = 0;
    o.Lower(3) = Io;
    o.Upper(3) = 0;
    xys{5} = 'background';
    out=zeros(nf,5);
end
fityp=fitttype(fct,'options',o);
tic;

for i=1:nf % now treat all files in directory
    c = load([pref num2str(flst(i)) '.mat']);
    d = c.WformIn1(lo:end);
    [r,gof]=fit(x,d,fityp); % structure r: results of global fit
    if bgrd==1 ;
        out(i,:)= [i-1 gof.sse r.a r.tau r.u];
    else out(i,:)= [i-1 gof.sse r.a r.tau];
    end
end

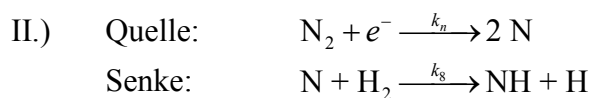
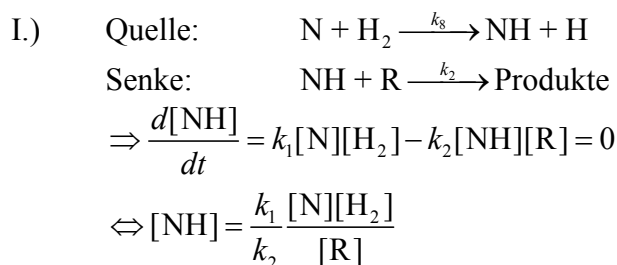
b=toc;

[num2str(nf) ' Files fitted in ' num2str(b) ' Sekunden. ' num2str(b/(nf),3) ' Sekunden pro File']
fmt='%5d %8.3f %6.3f %8.3f';
if bgrd==1
    fmt=[fmt ' %8.5f']; end
fmt=[fmt '\n'];
fprintf(fid,fmt,out');
fclose(fid);
for i=0:(nf/n)-1
    avg(i+1,:) = [i+1 sum(out((i*n)+1:(i+1)*n,2:end))/n];
end
fid = fopen('zFitResultsAvg.dat','w'); % only numeric results are saved in *.dat
fprintf(fid,fmt,avg');
fclose(fid);
end

```

## 6.2 Kinetische Rechnungen

### 6.2.1 NH



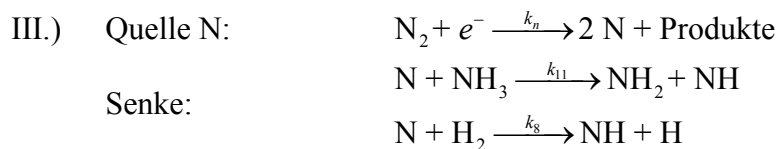
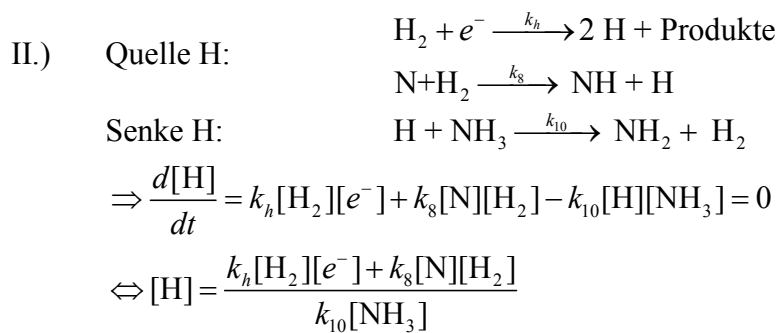
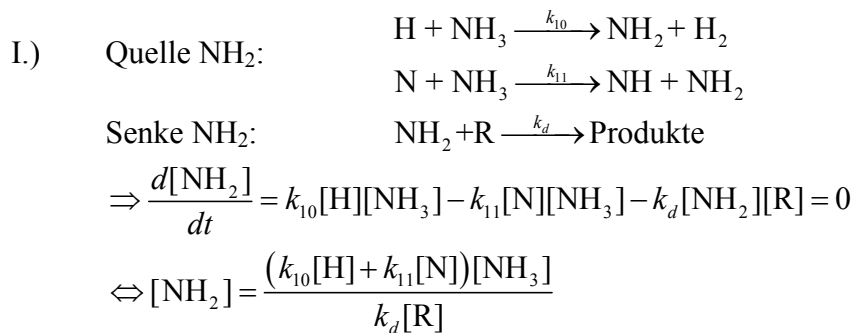
$$\Rightarrow \frac{d[N]}{dt} = k_n[N_2][e^-] - k_8[N][H_2] = 0$$

$$\Leftrightarrow [N] = \frac{k_n [e^-][N_2]}{k_8 [H_2]}$$

Einsetzen von II. in I. (Substitution von [N])

$$[NH] = \frac{k_1 k_n [N_2][e^-][N_2]}{k_1 k_2 [R][N_2]}$$

### 6.2.2 NH<sub>2</sub>



$$\Rightarrow \frac{d[N]}{dt} = k_n[N_2][e^-] - k_{11}[N][NH_3] - k_8[N][H_2] = 0$$

$$\Leftrightarrow [N] = \frac{k_n[N_2][e^-]}{k_{11}[NH_3] + k_8[H_2]}$$



Substitution von [H] und [N] in (I.) durch (II.) und (III.)

$$[\text{NH}_2] = \frac{[\text{NH}_3]}{k_d[\text{R}]} \left( \frac{k_h[\text{H}_2][e^-] + k_1[\text{N}][\text{H}_2]}{K_{10}[\text{NH}_3]} + \frac{k_{11}k_n[\text{N}_2][e^-]}{k_{11}[\text{NH}_3] + k_8[\text{H}_2]} \right)$$

$$= \frac{1}{k_d[\text{R}]} \left( k_h[\text{H}_2][e^-] + k_8[\text{N}][\text{H}_2] + \frac{k_{11}k_n[\text{N}_2][e^-][\text{NH}_3]}{k_{11}[\text{NH}_3] + k_8[\text{H}_2]} \right)$$

Weitere Substitution von [N] durch (III.) ergibt:

$$= \frac{1}{k_d[\text{R}]} \left( k_h[e^-][\text{H}_2] + \frac{k_8k_n[\text{N}_2][e^-][\text{H}_2]}{k_{11}[\text{NH}_3] + k_8[\text{H}_2]} + \frac{k_{11}k_n[\text{N}_2][e^-][\text{NH}_3]}{k_{11}[\text{NH}_3] + k_8[\text{H}_2]} \right)$$

## 6.3 Berechnung der Dichten von NH und NH<sub>2</sub>

Die in den nächsten Abschnitten folgende Berechnung der Absorptionskoeffizienten und Teilchendichten von NH und NH<sub>2</sub> wurde wie in [51] gezeigt durchgeführt.

### 6.3.1 NH

Spektroskopische Daten wurden aus den Veröffentlichungen von Lents und Brazier *et al.* entnommen [51]. Die Berechnung der Hönl-London-Faktoren erfolgte nach Schadee [64],[95].

#### Dichteberechnung von NH anhand des Übergangs R<sub>11</sub>(2) bei 29809,817 cm<sup>-1</sup>

Der integrierte Absorptionskoeffizient  $\sigma_{\text{int}}$  ist mit dem Einsteinkoeffizienten für die Spontane Emission  $A_{\text{ki}}$  verknüpft [96]:

$$\sigma_{\text{int}} = \frac{g_k}{g_i} \frac{c^2}{8\pi\nu^2} A_{\text{ki}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

Mit der Entartung des oberen bzw. unteren Zustands  $g_k$  und  $g_i$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Frequenz des Übergangs  $\nu$ . Der Einsteinkoeffizient  $A_{\text{ki}}$  ist wiederum mit der vibronischen Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{\nu',\nu''}$  wie folgt verknüpft:

$$A_{\text{ki}} = A_{\nu',\nu''} \frac{S_{J',J''}}{g_e'(2J'+1)(2S'+1)} \quad \text{Gl. 6.2}$$

$S_{J',J''}$  ist darin der Hönl-London Faktor für den Übergang,  $g_e'$  die elektronische Entartung des oberen Zustands,  $J'$  die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls des oberen Zustands,  $S'$  der Spin des oberen Zustands.

Zunächst die Berechnung von  $A_{\text{ki}}$  für R<sub>11</sub>(2), für den Übergang ist  $A_{\nu',\nu''} = A_{00} = 2,32 \times 10^6$  [52], der Hönl-London Faktor ist  $S_{32} = 4,003$  (siehe 6.3.1.1) und  $g_e'$  ist für einen elektronischen Zustand  $A(2S'+1)$  d.h. für <sup>3</sup>Π wie hier  $g_e' = 2(2 \cdot 1 + 1) = 6$  [53].

Einsetzen ergibt:

$$A_{ki} = 2,32 \times 10^6 \frac{4,003}{6 \cdot 7 \cdot 3} = 7,37 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Aus Gl 6.1 ergibt sich dann mit  $g_{i,J=2} = (2 \cdot 2 + 1) = 5$  und  $g_{k,J=3} = (2 \cdot 3 + 1) = 7$  sowie dem Wert von  $\nu_{J=2} = 893675831096018,6 \text{ Hz}$  der integrierte Absorptionsquerschnitt zu:

$$\sigma_{\text{int}} = \frac{7}{5} \frac{c^2}{8\pi \cdot 89376 \dots^2 \text{ Hz}^2} 7,37 \times 10^4 = 4,62 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ Hz}$$

Die Dichte der im Quantenzustand  $X^3\Pi, v=0, J=2(F_1)$  befindlichen NH-Radikale ist dann

$$n_{NH, J=2(F_1)} = \frac{A_{\text{int}}}{\sigma_{\text{int}}} = \frac{2,80 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ Hz}}{4,62 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ Hz}} = 6,06 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$$

bei einer integrierten Absorption  $A_{\text{int}}$  von  $9,35 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Die Gesamtdichte der NH-Radikale ist

$$n_{NH} = \frac{n_{NH, J=2(F_1)}}{f_b} = \frac{6,06 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}}{0,137} = 4,42 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$$

was gleichbedeutend ist mit der Summe der Teilchen über alle Zustände des NH-Radikals. Der Boltzmann-Faktor  $f_b$  bezeichnet den Anteil der Teilchen eines Quantenzustands, in diesem Fall  $X^3\Pi, v=0, J=2(F_1)$ , an der Gesamtzahl der Teilchen. Er berechnet sich nach Herzberg [53]:

$$\begin{aligned} f_b &= \frac{2J+1}{Q_r Q_v} \exp\left[-\frac{E_{\text{rot}}(N)}{kT_{\text{rot}}}\right] \exp\left[\frac{E_{\text{vib}}(v)}{kT_{\text{vib}}}\right] \\ &= \frac{2 \cdot 2 + 1}{0,0564 \cdot 34,1} \cdot \exp\left[-\frac{6,62 \times 10^{-22}}{k \cdot 820 \text{ K}}\right] \exp\left[-\frac{3,26 \times 10^{-20}}{k \cdot 820 \text{ K}}\right] = 0,137 \end{aligned}$$

$Q_r$  und  $Q_v$  sind die Verteilungsfunktionen für die Rotation bzw. Vibration,  $E_{\text{rot}}$  und  $E_{\text{vib}}$  die Rotations- bzw. Vibrationsenergie und  $T_{\text{rot}}$  und  $T_{\text{vib}}$  die Rotations-, bzw. Schwingungstemperatur. Die Gleichungen für die Verteilungsfunktionen von Rotation und Schwingung lauten:

$$Q_v = \frac{\exp\left[-\frac{hc\omega_1}{2kT_{\text{vib}}}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_1}{kT_{\text{vib}}}\right]} = \frac{\exp\left[-\frac{hc \cdot 3281 \text{ cm}^{-1}}{2k \cdot 820 \text{ K}}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{hc \cdot 3281 \text{ cm}^{-1}}{k \cdot 820 \text{ K}}\right]} = \frac{0,0562}{0,9968} = 0,0564$$

$$Q_r = \frac{kT}{hcB_v} = \frac{k \cdot 820 \text{ K}}{hc \cdot 16,667 \text{ cm}^{-1}} = \frac{1,13 \times 10^{-20}}{3,31 \times 10^{-22}} = 34,1$$

Schwingungs- und Rotationsenergie berechnen sich nach:

$$E_{vib}(v) = hc\omega_1(v + \frac{1}{2}) = hc \cdot 3281 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{1}{2} = 3,26 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_{rot}(N) = hcB_v N(N+1) = hc \cdot 16,667 \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \cdot (1+1) = 6,62 \times 10^{-22} \text{ J}$$

Die Konstante  $h$  bezeichnet das Planck'sch Wirkungsquantum,  $\omega$  die Schwingungskonstante,  $v$  die Schwingungsquantenzahl,  $N$  die Gesamtdrehimpulsquantenzahl abzüglich Elektronenspin  $S$ ,  $B_v$  die Rotationskonstante.

Zuletzt muss noch beachtet werden, dass nicht über die gesamte Länge  $d$  des Resonators Absorption stattfindet, sondern nur über etwas mehr als der Breite der MSE, also etwa auf einer Länge  $L$  von 9 mm. Für die Dichte über der MSE muss also noch der in Abschnitt 4.3 erläuterte Faktor

$$d/L = 22 \text{ cm} / 0,9 \text{ cm} = 24,44$$

miteinbezogen werden. Die Dichte beträgt dann folglich  $1,08 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$

### 6.3.1.1 Hönl-London Faktoren einiger Zweige

Mit dem im folgenden Abschnitt gezeigten Programm berechnete Hönl-London Faktoren  $S_J$  für Übergänge im  $A^3\Pi(v=0) - X^3\Sigma(v=0)$  System von NH [64].

**Tabelle 3:** Hönl-London Faktoren einiger Rotationszweige des NH,  $A^3\Pi(v=0) - X^3\Sigma(v=0)$  (siehe Text)

$J''$	$Q_{21}$	$Q_{32}$	$R_{22}$	$P_{33}$	$R_{21}$	$R_{33}$	$R_{32}$	$Q_{31}$	$R_{11}$
1	1.8084	1.0726	1.4601	0	0.1291	0.8454	0.0671	0.0899	3.1041
2	1.4312	0.9868	2.7986	1.1471	0.1222	1.1309	0.079	0.0351	4.003
3	1.1355	0.8513	4.033	2.0707	0.1062	1.4053	0.0768	0.0162	4.9845
4	0.9238	0.7321	5.1976	3.0377	0.0919	1.6723	0.0711	0.0085	5.9821
5	0.7721	0.6362	6.3173	4.0216	0.0803	1.9348	0.065	0.0049	6.9832
6	0.6604	0.5599	7.4074	5.013	0.071	2.1941	0.0593	0.003	7.985
7	0.5756	0.4986	8.4772	6.008	0.0635	2.4514	0.0543	0.0019	8.9868
8	0.5094	0.4487	9.5327	7.005	0.0573	2.7072	0.05	0.0013	9.9883
9	0.4565	0.4075	10.5779	8.003	0.0522	2.9619	0.0462	9E-4	10.9896
10	0.4133	0.3729	11.6152	9.0017	0.0479	3.2159	0.0429	7E-4	11.9907
11	0.3774	0.3436	12.6466	10.0008	0.0442	3.4692	0.04	5E-4	12.9916
12	0.3471	0.3185	13.6733	11.0002	0.0411	3.722	0.0374	4E-4	13.9924
13	0.3213	0.2967	14.6963	11.9997	0.0383	3.9744	0.0352	3E-4	14.9931
14	0.299	0.2777	15.7163	12.9994	0.0359	4.2266	0.0332	2E-4	15.9936

### 6.3.1.2 Matlab Programmcode

```
%Mit diesen Funktionen lassen sich die Hönl-London Faktoren für 3pi-3sigma
%(bzw. umgekehrt) Übergänge berechnen. Entsprechend der Vorschrift in:
%A. Schadee, Astron. & Astrophys., 41, 213-215 (1975)
%in diesem Fall für das NH Radikal. Je nach Zweig muss die erste function S =... %PQR123 noch
%angepasst werden (Kommentierungszeichen ändern).
%sowie die in den Unterfunktionen verwendeten Konstanten (für NH aus
%J.M.Lents, 1973 bzw. C.R. Brazier 1986)
%In Matlab muss man dann z. B. eingeben: „Funktionsname(5,5)“
%Siehe auch Doktorarbeit J.P. van Helden bzw. J.App. Phys. P.J.van den Oever 2005, daher
%kommt die Idee, errechnete Zahlen stimmen aber nicht ganz mit den durch
%dieses Skript errechneten überein.
function L = L(J,pl) %Hilfsfunktion für die Ausgabe mehrerer S von 1 bis J, bzw 1 bis pl
```

```

for n = 1:pl
    o(n) = S(n);           %Sammeln der S in o
    l(n) = o(n)/(2*n+1); %und Berechnung der S/2J+1 in l
end
plot(l);                  %plot der S/2J+1 von 1 bis pl
l(1:J)=o(1:J);           %übernehmen der S nach L
L = L';                   %Ausgabe S von 1 bis J

function S = S(J)
Y = -34.61976/16.3214823;
%S = ((J-1)*(J+1))/(8*J*C3(J-1))*(J-2)*u3p(J-1)*g(J)+4*(J-1)*(J*(J+1))^0.5*s(J)+J*u3m(J-1)*g(J))^2; %P33 %Hönl-London Faktor
S = 4*J*(J+2)^3/((J+1)*C2(J+1)); %R22
%S = (2*J+1)/(8*J*(J+1)*C3(J))*(J-1)*(J+2)*u3p(J)-J*(J+1)*u3m(J))^2; %Q32
%S = (2*J+1)/(J*(J+1)*C2(J))*(J-2)*(J*(J+1))^0.5*g(J)-2*s(J))^2; %Q21
%S = (J+2)/((J+1)*C2(J+1))*(J-2)*(J+1)^0.5*g(J)+2*J^0.5*s(J))^2; %R21
%S = (J+2)/(8*(J+1)*C3(J+1))*(J^0.5*(J+3)*u3p(J+1)*g(J)+4*(J+3)*(J+1)^(3/2)*s(J)+J^0.5*(J+1)*u3m(J+1)*g(J))^2; %R33
%S = J*(J+2)/(8*(J+1)*C3(J+1))*(J+3)*u3p(J+1)-(J+1)*u3m(J+1))^2; %R32
%S = (2*J+1)/(8*J*(J+1)*C3(J))*(J-1)*(J+2)*u3p(J)*s(J)-4*(J+2)*J^(3/2)*(J+1)^0.5*g(J)+J*(J+1)*u3m(J)*s(J))^2; %Q31
%S = J*(J+2)/(8*(J+1)*C1(J+1))*(J+3)*u1m(J+1)*s(J)+4*(J+2)*(J*(J+1))^0.5*g(J)+(J+1)*u1p(J+1)*s(J))^2; %R11
Avv = 2.32E6; %Brazier Mittelwert für v0-0
Aki = (Avv*S)/(2*(2*(J+1)+1)*(2*1+1)); %Einsteinkoeff = Übergangswahrscheinlichkeit*S/gElektronisch*2J'+1*2S'+1
%Vorsicht! J' ist für P,Q,R zweige (J+1) bzw =J !
function b = ulp(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den unteren Zustand (für Y bedenken)
Y = -34.61976/16.3214823; %Brazier 1986
b = ((Y-2)^2+4*(J-1)*(J+1))^0.5+(Y-2);

function c = ulm(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den oberen Zustand (für Y bedenken)
Y = -34.61976/16.3214823; %Brazier 1986
c = ((Y-2)^2+4*(J-1)*(J+1))^0.5-(Y-2);

function d = u3p(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den oberen Zustand (für Y bedenken)
Y = -34.61976/16.3214823; %Brazier 1986
d = (((Y-2)^2)+4*J*(J+2))^0.5+(Y-2);
Ju3p = J;

function e = u3m(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den oberen Zustand (für Y bedenken)
Y = -34.61976/16.3214823; %Brazier 1986
e = (((Y-2)^2)+4*J*(J+2))^0.5-(Y-2);
Ju3m = J;

function f = C1(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den oberen Zustand (für Y bedenken)
Y = -34.61976/16.3214823; %Brazier 1986
f = Y*(Y-4)*J*(J+1)+2*(2*J+1)*(J-1)*J*(J+1)+(Y-2)*((Y-2)^2+4*(J-1)*(J+1))^0.5-Y*(Y-4)+4*J;

function g = C3(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den oberen Zustand (für Y bedenken)
Y = -34.61976/16.3214823; %Brazier 1986
g = (Y*(Y-4)*(J-1)*(J+2))+(2*(2*J+1)*J*(J+1)*(J+2))-((Y-2)*(((Y-2)^2)+(4*J*(J+2)))^0.5)+(Y*(Y-4))-(4*(J+1));
JC3 = J;

function h = C2(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den oberen Zustand (für Y bedenken)
Y = -34.61976/16.3214823; %Brazier 1986
h = Y*(Y-4)+4*J*(J+1);

function i = g(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den unteren Zustand (für F21/F31 bedenken)
i = (F21(J)/F31(J))^0.5;

function j = s(J) %bezieht sich in Schadee, 1975 immer auf den unteren Zustand (für F21/F31 bedenken)
j = (F32(J)/F31(J))^0.5;

function k = F31(J)
B = 16.3432784; %Brazier 1986
gamma = -0.054844;
lambda = 0.920063;
k = 2*(((B-0.5*gamma-lambda)^2)+4*J*(J+1)*(B-0.5*gamma)^2)^0.5;
JF31 = J;

function l = F32(J)
B = 16.3432784; %Brazier 1986
gamma = -0.054844;
lambda = 0.920063;
l = (((B-0.5*gamma-lambda)^2)+4*J*(J+1)*(B-0.5*gamma)^2)^0.5+(B-0.5*gamma-lambda);
JF32 = J;

function m = F21(J)
B = 16.3432784; %Brazier 1986
gamma = -0.054844;
lambda = 0.920063;
m = (((B-0.5*gamma-lambda)^2)+4*J*(J+1)*(B-0.5*gamma)^2)^0.5-(B-0.5*gamma-lambda);
JF21 = J;

```

## 6.3.2 NH<sub>2</sub>

In [51] wurde derselbe Übergang für die Bestimmung der NH<sub>2</sub> Dichte verwendet wie in dieser Arbeit, nämlich die Absorptionslinie  $^1Q_{1,N}(9)$  bei 16739,9 cm<sup>-1</sup> des  $\tilde{A}^2A_1(0,9,0) \leftarrow \tilde{X}^2B_1(0,0,0)$  Übergangs. Der dort berechnete integrierte Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{int}}$  wurde übernommen. Er beträgt

$$\sigma_{\text{int}} = 7,37 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-1}$$

Analog zum Vorgehen bei der Berechnung der NH-Dichte wird hiermit zunächst die Dichte der Teilchen im beobachteten Quantenzustand  $n_{\text{NH}_2, N=7}$  über dessen integrierte Absorption  $A_{\text{int}}$  bestimmt:

$$n_{\text{NH}_2, N=7} = \frac{A_{\text{int}}}{\sigma_{\text{int}}}$$

Und dann über einen Boltzmannfaktor  $f_b$  die Gesamtdichte berechnet:

$$n_{\text{NH}_2} = \frac{n_{\text{NH}_2, N=7}}{f_b}$$

Der Boltzmannfaktor berechnet sich nach [97],[98]:

$$f_b = \frac{3}{4} \frac{(2J'' + 1)}{g'' Q_r Q_v} \exp\left[-\frac{E_{\text{rot}}}{kT_{\text{rot}}}\right] \exp\left[-\frac{E_{\text{vib}}}{kT_{\text{vib}}}\right]$$

Hier sind wieder analog  $Q_v$  und  $Q_r$  die Verteilungsfunktionen für Vibration und Rotation,  $J''$  die Gesamtdrehimpulsquantenzahl für den unteren Zustand,  $g''$  die Entartung des Spins (in diesem Fall nicht  $(2 \cdot 1/2 + 1) = 2$  sondern 1, da die integrale Absorption des Dubletts verwendet wurde)

Die Vibrationsenergie  $E_{\text{vib}}$  ist die Summe der Energie aller Schwingungsmoden [54]:

$$E_{\text{vib}} = hc\omega_1(n_1 + 1/2) + hc\omega_2(n_2 + 1/2) + hc\omega_3(n_3 + 1/2)$$

Die Konstanten bezeichnen wie üblich das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$ , die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und die jeweiligen Vibrationsquantenzahlen  $n_{1,2,3}$  und Vibrationskonstanten  $\omega_{1,2,3}$ . Die Rotationsenergie  $E_{\text{rot}}$  lässt sich durch

$$E_{\text{rot}} = hcF(J)$$

berechnen,  $F(J)$  ist die experimentell bestimmte Termenergie [58].

Die Verteilungsfunktion für die Vibration ist nach [97]

$$Q_v = \frac{\exp\left[-\frac{hc\omega_1}{2kT}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_1}{kT}\right]} \cdot \frac{\exp\left[-\frac{hc\omega_2}{2kT}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_2}{kT}\right]} \cdot \frac{\exp\left[-\frac{hc\omega_3}{2kT}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_3}{kT}\right]}$$

und für die Rotation [95]:

$$Q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2}} \sqrt{\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2}} \sqrt{\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2}}$$

Die Trägheitsmomente sind mit  $I_{A,B,C}$  bezeichnet,  $\sigma$  bezeichnet die Symmetriezahl, welche für das  $\text{NH}_2$  Radikal  $\sigma=2$  ist. Die Konstanten lauten :

$$\begin{aligned} I_a &= 1,179 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 \\ I_b &= 2,162 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 \\ I_c &= 3,425 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 3173 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_2 &= 1499 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_3 &= 3220 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die Rechnung lautet folglich [97]:

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{8\pi^2 \cdot 1,179 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 k \cdot 820\text{K}}{h^2}} \sqrt{\frac{8\pi^2 \cdot 2,162 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 k \cdot 820\text{K}}{h^2}} \\ &\quad \sqrt{\frac{8\pi^2 \cdot 3,425 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 k \cdot 820\text{K}}{h^2}} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 4,90 \cdot 6,63 \cdot 3,43 \\ &= 98,61 \\ Q_v &= \frac{\exp\left[-\frac{hc \cdot 3173 \text{ cm}^{-1}}{2k \cdot 820\text{K}}\right] \cdot \exp\left[-\frac{hc \cdot 1499 \text{ cm}^{-1}}{2k \cdot 820\text{K}}\right] \cdot \exp\left[-\frac{hc \cdot 3220 \text{ cm}^{-1}}{2k \cdot 820\text{K}}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{hc \cdot 3173 \text{ cm}^{-1}}{k \cdot 820\text{K}}\right] \cdot 1 - \exp\left[-\frac{hc \cdot 1499 \text{ cm}^{-1}}{k \cdot 820\text{K}}\right] \cdot 1 - \exp\left[-\frac{hc \cdot 3220 \text{ cm}^{-1}}{k \cdot 820\text{K}}\right]} \\ &= \frac{0,0593}{0,996} \cdot \frac{0,269}{0,928} \cdot \frac{0,0593}{0,997} \\ &= 1,0265 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$E_{rot} = hc \cdot 516,15 \text{ cm}^{-1} = 1,03 \times 10^{-20} \text{ J}$$

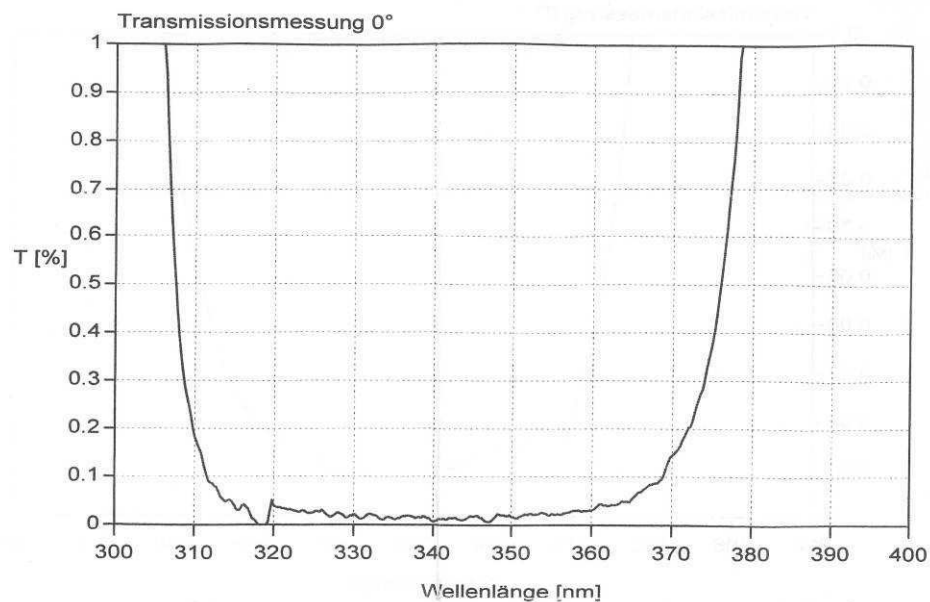
$$\begin{aligned} E_{vib} &= hc \cdot 3173 \text{ cm}^{-1} (0 + \frac{1}{2}) + hc \cdot 1499 \text{ cm}^{-1} (0 + \frac{1}{2}) + hc \cdot 3220 \text{ cm}^{-1} (0 + \frac{1}{2}) \\ &= 3,15 \times 10^{-20} \text{ J} + 1,44 \times 10^{-20} \text{ J} + 3,2 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &= 7,79 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_b &= \frac{3}{4} \frac{(2 \cdot 7 + 1)}{1 \cdot 98,61 \cdot 1,03 \times 10^{-3}} \exp\left[-\frac{1,03 \times 10^{-20} \text{ J}}{k \cdot 820\text{K}}\right] \exp\left[-\frac{7,79 \times 10^{-20} \text{ J}}{k \cdot 820\text{K}}\right] \\ &= 110,76 \cdot 0,403 \cdot 0,001 \\ &= 0,045 \end{aligned}$$

## 6.4 Transmissionsspektren der verwendeten Spiegel

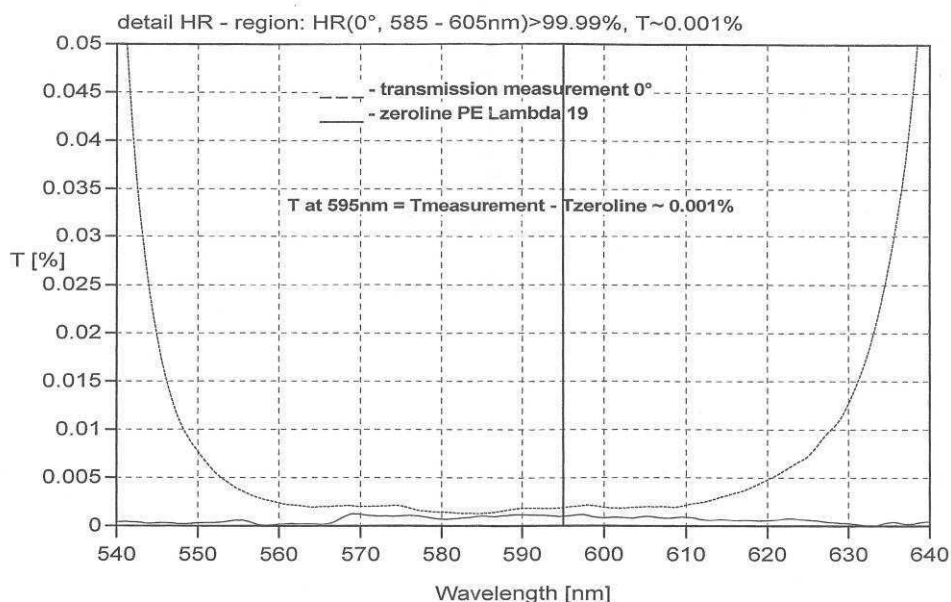
### 6.4.1 Spektrum Spiegel Layertec NH

Charge R0107028 low loss mirror 330nm 0° - Designtyp 1



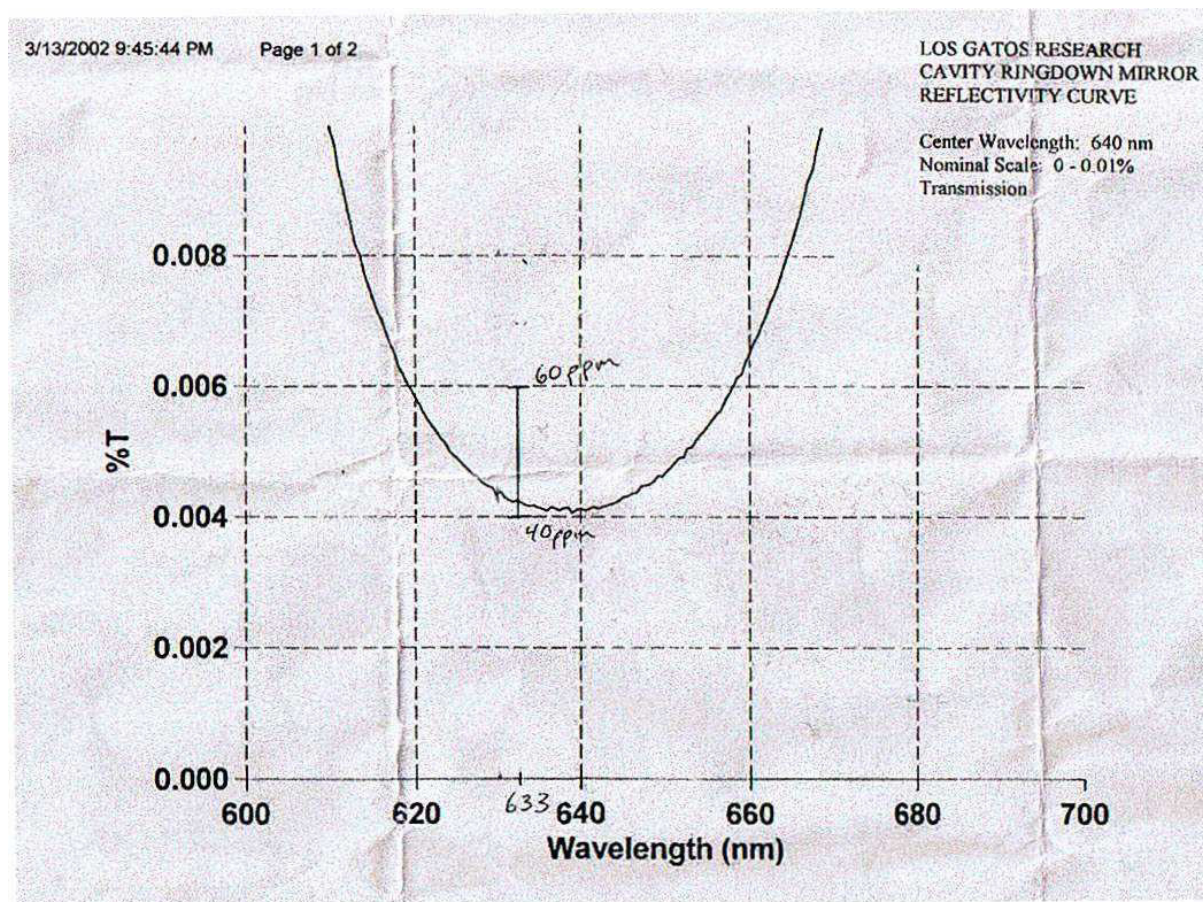
### 6.4.2 Spektrum Spiegel Layertec NH<sub>2</sub>

Layertec batch A0410030 transmission measurement 0° with rearside - AR



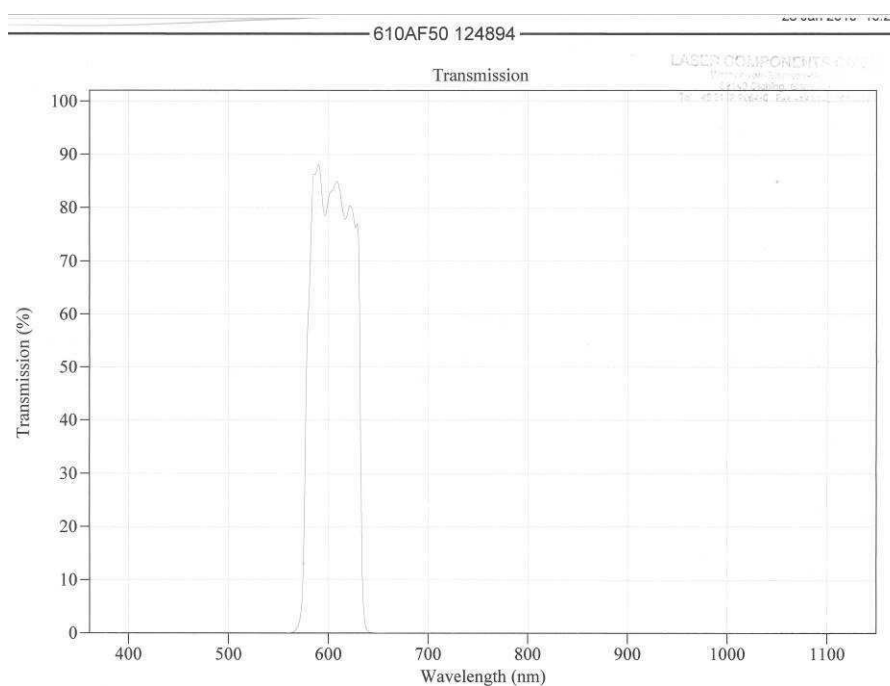
595.03 nm : 0.0019, 0.001 %

### 6.4.3 Spektrum Spiegel LosGatos Research O<sub>2</sub>



### 6.4.4 Spektrum Interferenzfilter

Filter Typ LC-610AF50-50, Laser Components, Olching





## 6.5 Literaturverzeichnis

- [1] H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2011, **29**(5), 050801-1
- [2] T. Belmonte, G. Henrion, T. Gries, *J. Thermal Spray Technology* 2011, **20**(4), 744
- [3] J. Meichsner, *Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics* 2010, **59**(4), 267
- [4] I.A. Melamies, *Coating* 2009, **42**(10), 16
- [5] G. Konesky, *Proc. SPIE* 2009, **7304**, 73040N/1
- [6] P. Krueger, *Galvanotechnik* 2006, **97**(9), 2238
- [7] J.-S. Chang, *Sci. Technol. of Adv. Materials* 2001, **2**(3-4), 571-576
- [8] J. van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. van Langenhove, *Appl. Catal. B* 2008, **78**(3-4), 324
- [9] J. Ehlbeck, U. Schnabel, M. Polak, J. Winter, Th. von Woedtke, R. Brandenburg, T. von dem Hagen, K.-D. Weltmann, *J. Phys. D* 2011, **44**(1), 013002/1
- [10] F. Rossi, O. Kylian, M. Hasiwa, R. d'Agostino (Hrsg.), *Adv. Plasma Technol.* 2008, 319
- [11] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, *Plasma Process. Polym.* 2006, **3**(6/7), 392
- [12] C.-P. Klages, A. Hinze, K. Lachmann, C. Berger, J. Borris, M. Eichler, M. von Hausen, A. Zenker, T. Michael, *Plasma Process. Polym.* 2007, **4**(3), 208
- [13] R. d'Agostino, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2005, **18**(2), 245
- [14] C.-P. Klages, A. Grishin, *Plasma Process. Polym.* 2008, **5**, 368
- [15] T. Kunihide, *IEEEJ Trans. Electrical Electronic Engin.* 2006, **1**(2), 145
- [16] U. Kogelschatz, *Contrib. Plasma Phys.* 2007, **47**(1-2), 80
- [17] K.H. Becker, K.H. Schoenbach, J.G. Eden, *J. Phys. D* 2006, **39**(3), R55
- [18] C.-P. Klages, A. Hinze, P. Willich, M. Thomas, *J. Adh. Sci. Technol.* 2010, **24**(6), 1167
- [19] M.L. Steen, K.R. Kull, E.R. Fisher, *J. Appl. Phys.* 2002, **92**(1), 55
- [20] K. Hoffman, R. Mix, J. F. Friedrich, H.-J. Buschmann, U. Resch-Genger, *J. Fluoresc.* 2009, **19**, 229
- [21] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, *Plasma Proc. Poly.* 2006, **3**, 392
- [22] R.A. D'Sa, J. Rai, M.A.S. McMahon, D.A. McDowell, G.A. Burke, B.J. Meenan, *J. Colloid Interf. Sci.* 2012, **375**, 193
- [23] B. Gupta, N. Anjum, *Adv. Polym. Sci.* 2003, **162**, 35
- [24] I. van Cruyningen, A. Lozano, R.K. Hanson, *Exp. Fluids* 1990, **10**, 41
- [25] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons 1994
- [26] Y.P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer, Berlin 1991
- [27] A. von Engel, *Ionized Gases*, Clarendon, Oxford 1965
- [28] E. Son, M. Capitelli (Hrsg.), C. Gorse (Hrsg.), *Plasma Technology: Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York 1992
- [29] J.R. Roth, *Industrial Plasma Engineering*, IOP Publishing, Bristol 1995
- [30] A.L. Ward, *J. Appl. Phys.* 1962, **33**, 2789
- [31] A. O'Keefe, D.A.G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* 1988, **59**, 2544
- [32] P. Scheffler, *Mikroelektroden-Arrays für einen weiten Druckbereich bis 1000 mbar*, Cuvillier, Göttingen 2001, zugl.: Diss. TU Braunschweig, Diss. 2001
- [33] H. Schmidt-Böcking, K.-H. Gericke, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger, P. Scheffler, O. Jagutzki, *Vorrichtung zur Erzeugung eines Plasma sowie ein Herstellungsverfahren für die Vorrichtung sowie Verwendung der Vorrichtung*, 1998, Patent DE 198 26 418 A1

- [34] L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Schrader, N. Lucas, K.-H. Gericke, S. Büttgenbach, *J. Phys. D* 2005, **38**, 510
- [35] P. Sichler, *Mikrostrukturierte Fingerelektroden als Plasmaquellen*, Shaker, Aachen 2006, zugl.: TU Braunschweig, Diss. 2005
- [36] C. Geßner, *Mikrostrukturierte Elektrodensysteme – Einsatz einer neuartigen nicht-thermischen Plasmaquelle zur Abgasnachbehandlung, Beschichtung und Synthese in einem weiten Druckbereich bis 1000 mbar*, TU Braunschweig, Diss. 2001
- [37] L. Baars-Hibbe, *Characterisation and Application of High Frequency Discharges in Near-Atmospheric Pressure Range Using Micro-Structured Electrode Arrays*, Cuvillier, Göttingen 2005, zugl.: TU Braunschweig, Diss. 2005
- [38] J. Luque, J.B. Jeffries, G.P. Smith, D.R. Crosley, *Appl. Phys. B* 2001, **73**, 731
- [39] M.D. Wheeler, S.M. Newman, A.J. Orr-Ewing, M.N.R. Ashfold, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998, **94**(3), 337
- [40] D.Z. Anderson, J.C. Frisch, C.S. Masser, *Appl. Opt.* 1984, **23**(8), 1238
- [41] C. Vallance, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 867
- [42] G. Berden, R. Engeln, *Cavity Ring-Down Spectroscopy*, John Wiley & Sons 2009
- [43] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 3. Aufl., Springer-Verlag 1993
- [44] G. Meijer, M.G.H. Boogaarts, R.T. Jongma, D.H. Parker, A.M. Wodtke, *Chem. Phys. Lett.* 1994, **217**(1,2), 112
- [45] K.K. Lehmann, D. Romanini, *J. Chem. Phys.* 1996, **105**(23), 10263
- [46] D. Romanini, K.K. Lehmann, *J. Chem. Phys.* 1993, **99**, 6287
- [47] M. Mazurenka, A.J. Orr-Ewing, R. Peverall, G.A. Ritchie, *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 2005, **101**, 100
- [48] J. Olofsson, M. Richter, M. Aldén, M. Augé, *Rev. Sci. Instr.* 2006, **77**, 013104, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2165569>
- [49] C.F. Kaminski, J. Hult, M. Aldén, *Appl. Phys. B* 1999, **B68**, 757
- [50] P. Jensen, T.E. Odaka, W.P. Kraemer, T. Hirano, P.R. Bunker, *Spectrochim. Act. A* 2002, **58**, 763
- [51] P.J. van den Oever, J.H. van Helden, C.C.H. Lamers, R. Engeln, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, *J. Appl. Phys.* 2005, **98**, 093301
- [52] C.R. Brazier, R.S. Ram, P.F. Bernath, *J. Mol. Spec.* 1986, **120**, 381
- [53] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York 1950
- [54] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1966
- [55] Xiaofeng Tan, Diatomic, a spectral simulation program for diatomic molecules on Windows platforms, release 1.28 (2004)
- [56] G. Herzberg, D.A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* 1952, **20**, 347
- [57] K. Dressler, D.A. Ramsay, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1959, **251**, 553
- [58] S.C. Ross, F.W. Birss, M. Vervloet, D.A. Ramsay, *J. Mol. Spec.* 1988, **129**, 436
- [59] J.H. van Helden, P.J. van den Oever, W.M.M. Kessels, M.C.M. van de Sanden, D.C. Schram, R. Engeln, *J. Phys. Chem. A* 2007, **111**(45), 11460
- [60] C. Schrader, *Untersuchung von Hochfrequenzentladungen an Mikrostrukturierten Elektrodensystemen(MSE) zur Oberflächenmodifikation*, TU Braunschweig, Diss. 2005
- [61] J.B. Halpern, G. Hancock, M. Lenzi, K.H. Welge, *J. Chem. Phys.* 1975, **63**, 4808
- [62] W.H. Smith, J. Brzozowski, P. Erman, *J. Chem. Phys.* 1976, **64**, 4628
- [63] I. Kovács, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Hilger, London 1969
- [64] A. Schadee, *Astron. & Astrophys.* 1975, **41**, 213
- [65] J. Amorim, G. Baravian, A. Ricard, *Plasma Chem. Plasma Process.* 1995, **15**(4), 721
- [66] J.L. Jauberteau, I. Jauberteau, J. Aubreton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002, **35**, 665

- [67] B. Gordiets, C.M. Ferreira, M.J. Pinheiro, A. Ricard, *Plasma Sources Sci. Technol.* 1998, **7**, 363
- [68] B. Gordiets, C.M. Ferreira, M.J. Pinheiro, A. Ricard, *Plasma Sources Sci. Technol.* 1998, **7**, 379
- [69] C. Schrader, *Untersuchung von Hochfrequenzentladungen an Mikrostrukturierten Elektrodensystemen(MSE) zur Oberflächenmodifikation*, TU Braunschweig, Diss. 2005
- [70] J.Perrin, O.Leroy, M.C.Bordage, *Contrib. Plasma Phy.* 1996, **36**, 3C. Schrader, *Untersuchung von Hochfrequenzentladungen an Mikrostrukturierten Elektrodensystemen(MSE) zur Oberflächenmodifikation*, TU Braunschweig, Diss. 2005
- [71] M. P. Skrzypkowski, R. Johnsen, *Chem. Phys. Lett.* 1997, **274**, 473
- [72] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, (Hrsg.), *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Publications, Park Ridge 1990
- [73] J.L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes II.*, Academic Press, San Diego 1991
- [74] F.R. Gilmore, E. Bauer, J.W. McGowan, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1969, **9**, 157
- [75] M.F. Golde, A.M. Moyle *Chem. Phys. Lett.* 1985, **117**, 375
- [76] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.* 1989, **90**, 7087
- [77] W.G. Clark, D.W. Sepser, *J. Phys. Chem.* 1980, **84**, 2225
- [78] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.* 1988, **88**, 6911
- [79] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.* 1988, **91**, 864
- [80] L.G. Piper, M.E. Donahue, W.T. Rawlins, *J. Phys. Chem.* 1987, **91**, 3833
- [81] M. Capitelli, C.M. Ferreira, B.F. Gordiets, A.I. Osipov, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, Springer, Berlin 2000
- [82] N. Cohen, *Int. J. Chem. Kinet.* 1987, **19**, 319
- [83] T. Ko, P. Marshall, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 1401
- [84] G. Black, G. Slinger, G.Sr. John, R. Young, *J. Chem. Phys.* 1969, **51**, 116
- [85] J.A. Miller, C.T. Bowman, *Prog. Energy and Combust. Sci.* 1989, **15**, 287
- [86] D.F. Davidson, K. Kohse-Höinghaus, A.Y. Chang, R.K. Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.* 1990, **2**, 513
- [87] J.E. Dove, W.S. Nip, *Can. J. Chem.* 1979, **57**, 689
- [88] M.C.M. van de Sanden, R.J. Severens, W.M.M. Kessels, R.F.G. Meulenbroeks, D.C. Schram, *J. Appl. Phys.* 1999, **85**, 1243
- [89] M.C.M. van de Sanden, J.M. de Regt, G.M. Jansen, J.A.M. van der Mullen, D.C. Schram, B. van der Sijde, *Rev. Sci. Instr.* 1992, **63**, 3369
- [90] K.-H. Gericke, C. Geßner, P. Scheffler, *Vacuum* 2002, **65**, 291
- [91] S.J.B. Corrigan, *J. Chem. Phys.* 1965, **43**, 4381
- [92] P.C. Cosby, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**(12), 9544
- [93] A. de Visscher, J. Dewulf, J. van Durme, C. Leys, R. Morent, H. van Langenhove, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008, **17**, 015004
- [94] J.M. Lents, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1973, **13**(4), 297
- [95] A. Schadee, *Astron. & Astrophys.* 1975, **41**, 203
- [96] A.P. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman and Hall, London 1974
- [97] R.M. Green, J.A. Miller, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1981, **4**, 313
- [98] K. Kohse-Höinghaus, D.F. Davidson, A.Y. Chang, R.K. Hanson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1989, **41**, 1

## Lebenslauf

Name: Martin Albert Visser

Geburtsdatum, -ort: 17.11.1979 in Celle

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: unverheiratet

## Ausbildung

1986 – 1990 Grundschule Daalerschule, Leer

1990 – 1992 Orientierungsstufe Möörkenschule, Leer

1992 – 1999 Teletta-Groß-Gymnasium, Leer, Abitur

2000 – 2006 Diplomstudium Chemie, Diplomarbeit „Cavity Ring-Down Spektroskopie am

$b\ ^1\Sigma_g^+(\nu=2) \leftarrow X\ ^3\Sigma_g^-(\nu=0)$  Übergang des Sauerstoffs“

2006 – 2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische  
Chemie der TU Braunschweig

## Sonstiges

1999 – 2000 Zivildienst im Borromäus-Hospital, Leer

2002 – 2003 Erasmus-Studium an der University of Leicester, UK